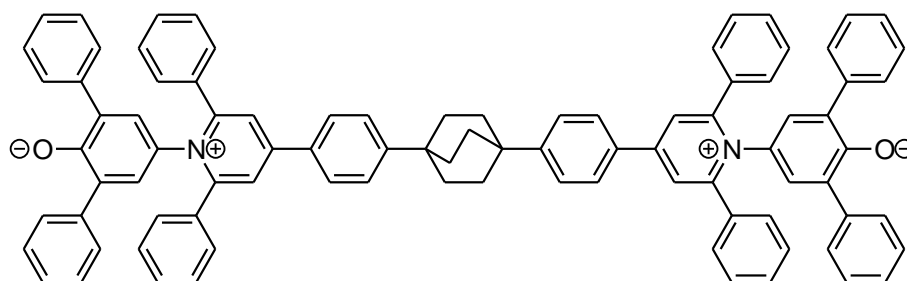


Dissertation zu Erlangung
des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Untersuchung von Solvenseffekten anhand neu synthetisierter E_T -Betainfarbstoffe



Patricia Anna Maria Braun

2012

Dissertation zu Erlangung
des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Untersuchung von Solvenseffekten anhand neu synthetisierter E_T -
Betainfarbstoffe**

Patricia Anna Maria Braun

aus

Kelheim

Deutschland

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. H. Langhals betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 04.10.2012

.....

Patricia Braun

Dissertation eingereicht am 08.10.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 05.12.2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2010 bis August 2012 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die sehr gute und andauernde Betreuung in fachlichen Fragen, sowie für die Unterstützung und Förderung und im Besonderen für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Prof. Dr. Paul Knochel möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit herzlich bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion danke ich der Universität Bayern.

Ich möchte mich bei meinen Arbeitskollegen Christian Dietl, Tanja Schmid, Matthias Zwiener, Dr. Bernd Böck, Alexander Hofer, Dr. Sherif Aly Abdel Moez, Dr. Sandra Christian, Dominik Zgela, Markus Herman und Moritz Eberspächer für die kollegiale Zusammenarbeit während meiner Promotionszeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Labornachbarn Christian Dietl für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Für die stets gute Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung durch viele fachliche Gespräche während meiner Promotion bedanke ich mich sehr.

Ich möchte mich bei meinen Kooperationspartnern aus der physikalischen Chemie Prof. Dr. Thomas Bein und Dr. Stefan Wuttke für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken. Für die Durchführung der DFT-Rechnungen bedanke ich mich bei Prof. de Vivie-Riedle und Patrick Kölle.

Ein Dank gilt meinen Praktikanten Ludwig Schenk, Manuel Dachs und Lorenz Mittermaier.

Ich danke den Mitarbeitern der Analytik der LMU München für die stets schnelle und zuverlässige Bearbeitung der Analysenaufträge: ich danke Claudia Dubler und Dr. David Stephenson für die NMR-Spektren, Carolin Janker für die Extinktionswertbestimmungen und

die Aufnahme der spektroskopischen Analysen, Robert Eicher und Susanne Sauerer für die Elementaranalytik, Dr. Werner Spahl, Sonja Kosak und Brigitte Breitenstein für die Massenspektren.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinen Studienkollegen Thilo Dörfler, Anna Heimerl und Patrick Zeller, die mich auf dem ganzen Weg durch das Chemiestudium und die Promotion begleitet haben und meine Freunde geworden sind.

Mein größter Dank geht an meine Familie: an meine Eltern Annegret und Manfred Braun, meine Schwestern Teresa Lohmayer und Magdalena Braun, meinen Lieblingsmenschen und Freund Christian Dietl und meinen Lebensmenschen Thilo Dörfler. Vielen Dank für eure Liebe und Unterstützung.

Für meine Eltern und Christian

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Die Geschichte der Farbstoffe	1
1.2	Perylenfarbstoffe	2
1.3	Solvatochromie	3
2	Problemstellung	7
3	Theoretischer Teil	9
3.1	Synthese und spektroskopische Untersuchung von E_T -Perylen-Bichromophoren	9
3.1.1	Synthese der E_T -Perylen-Bichromophore und deren Referenzfarbstoffe	11
3.1.2	Spektroskopische Untersuchung der E_T -Perylen-Bichromophore	25
3.2	Synthese und UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von E_T -Bichromophoren	34
3.2.1	Synthese der E_T -Bichromophore	37
3.2.1.1	Synthese der direkt gekoppelten E_T -Bichromophore	37
3.2.1.2	Synthese der E_T -Dyads mit starren, aliphatischen Spacereinheiten	43
3.2.2	UV/Vis-spektroskopische Untersuchung und Auswertung der synthetisierten E_T -Bichromophore	51
3.3	<i>Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition</i> in der Peripherie von $E_T(33)$ -Derivaten und das Einschleusen der Verbindungen in Metal-Organic-Frameworks (MOF)	66
3.3.1	Synthese der Ausgangs- und Referenzverbindungen	68
3.3.2	<i>Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition</i> in der Peripherie von $E_T(33)$ -Derivaten in einem Metal-Organic-Framework	82
3.4	Synthese von Kohlenhydrat-Perylenverbindungen	93
4	Zusammenfassung	104
5	Experimenteller Teil	107
5.1	Geräte und Materialien	107
5.1.1	Techniken zur Synthese	107
5.1.2	Chromatographische Verfahren	107
5.1.3	Chemikalien und Lösungsmittel	108
5.1.4	Analytikverfahren	109
5.2	Synthesen	114
5.2.1	Synthese der E_T -Perylen-Bichromophore	114
5.2.1.1	4- <i>p</i> -Bromphenyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat	114
5.2.1.2	4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl- <i>N</i> -(4-phenol)pyridinium tetrafluoroborat	116
5.2.1.3	4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)	117
5.2.1.4	Phenylelessigsäure	119
5.2.1.5	1,3-Diphenyl-propan-2-on	120
5.2.1.6	Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat	121

5.2.1.7	4-Nitro-2,6-diphenylphenol.....	122
5.2.1.8	4-Amino-2,6-diphenylphenol	124
5.2.1.9	4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)	125
5.2.1.10	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid	127
5.2.1.11	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl) pyridinium tetrafluoroborat}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid	128
5.2.1.12	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinio}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid	130
5.2.1.13	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(3,5-diphenyl-4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinium chlorid}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid.....	133
5.2.1.14	2-(5-Ethynyl-pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]di-isochinolin-1,3,8,10-tetraon	135
5.2.1.15	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(ethinylpyridin-2-ylphenyl)pyridinium-tetrafluoroborat}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid.....	137
5.2.1.16	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(ethinyl-pyridin-2-yl phenyl)pyridinio}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid	139
5.2.1.17	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-(3,5-diphenyl-4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(ethinyl-pyridin-2-yl phenyl)pyridiniumchlorid}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid	141
5.2.1.18	2-Prop-2-ynylbenzo[<i>de</i>]isochinolin-1,3-dion	143
5.2.1.19	<i>N</i> -{1-(4-Phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinium betain}naphthalin-1,8-dicarboximid	145
5.2.1.20	<i>N</i> -{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinio}naphthalin-1,8-dicarboximid	147
5.2.1.21	<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(3-iodpyridyl)naphthalin-tetracarboxyl-1,8:4,5-biscar-boximid	149
5.2.1.22	2-(1-Hexylheptyl)-7-(5-trimethylsilanylethinyl-pyridin-2-yl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon	151
5.2.1.23	2-(5-Ethinyl-pridin-2-yl)-7-(1-hexylheptyl)-benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon	153
5.2.1.24	2-(1-Hexylheptyl)-7-{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-ethinyl-pyridin-2-ylphenyl}pyridinio}benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon.....	155
5.2.1.25	2-(1-Hexylheptyl)-7-{1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-ethinyl-pridin-2-ylphenyl}pyridinio}benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon.....	157
5.2.2	Synthese der <i>E_T</i> -Bichromophore	160
5.2.2.1	<i>E_T</i> (33)-Dyad.....	160
5.2.2.2	<i>E_T</i> (30)-Dyad.....	162
5.2.2.3	4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)pyrylium tetrafluoroborat.....	164
5.2.2.4	4-(4-Bromphenyl-2,6-di-(4- <i>tert</i> -butyl)phenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) ..	165
5.2.2.5	Dyad 72	168
5.2.2.6	2,6-Bis-(4- <i>tert</i> -butyl-phenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluoroborat	170

5.2.2.7	4-{2,6-Bis[4-(<i>tert</i> -butyl)phenyl]-4-phenylpyridinio}-2,6-dichlorphenolat	172
5.2.2.8	4,9-Bis(4-trimethylsilanylethynylphenyl)diamantan.....	174
5.2.2.9	4,9-Bis(4-ethynylphenyl)diamantan.....	175
5.2.2.10	4,9-Bis(4-cyanidophenyl)diamantan	177
5.2.2.11	4,9-Bis(4-formylphenyl)diamantan	178
5.2.2.12	4,4'-[4,9-Diphenyl-diamantyl]bis(2,6-diphenyl)pyrylium perchlorat	180
5.2.2.13	Dyad 80	181
5.2.2.14	4-Acetyl-4-phenylheptandinitril	182
5.2.2.15	3-Acetyl-3-phenyl-1,5-pentandicarbonsäure	184
5.2.2.16	4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon	185
5.2.2.17	1-Hydroxy-4-phenylbicyclo[2.2.2]octan-3-on	186
5.2.2.18	1-Hydroxy-4-phenylbicyclo[2.2.2]octan.....	187
5.2.2.19	1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan.....	189
5.2.2.20	4,9-Di(4-iodphenyl)bicyclo[2.2.2]octan.....	190
5.2.2.21	1,4-Bis(4-cyanophenyl)bicyclo[2.2.2]octan	191
5.2.2.22	1,4-Bis(4-formylphenyl)bicyclo[2.2.2]octan.....	193
5.2.2.23	3-[4-(4-{4-[3-Oxo-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-3-phenylpropyl]phenyl}bicyclo [2.2.2]oct-1-yl)-phenyl]-1,5-diphenylpentan-1,5-dion.....	194
5.2.2.24	4,4'-[1,4-Diphenyl-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]bis(2,6-diphenylpyrylium) naphthalin-2-sulfonat	195
5.2.2.25	4,4'-[1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-bis-[1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)-2,6-diphenylpyridinium betain]	197
5.2.2.26	4-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborat.....	199
5.2.2.27	4-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)	200
5.2.3	Synthese der sterisch anspruchsvollen $E_7(33)$ -Derivate.....	203
5.2.3.1	1-(4-Trimethylsilanylethynylacetophenon)	203
5.2.3.2	1-(4-Ethynylphenyl)-3-phenylpropanon.....	204
5.2.3.3	2,6-Bis-(4-iodphenyl)-4-phenylpyrylium chlorid.....	206
5.2.3.4	4-Phenyl-2,6-di-(4-iodphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat).....	207
5.2.3.5	4-Phenyl-2,6-di-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)	209
5.2.3.6	4-Phenyl-2,6-di-(4-ethynylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat).....	211
5.2.3.7	2,5-Di- <i>tert</i> -butylanilin	212
5.2.3.8	2-Azido-1,4-di- <i>tert</i> -butylbenzol	214
5.2.3.9	4-Phenyl-2,6-di{4-[1-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-ylphenyl}pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)	215
5.2.3.10	(2-Azidoethyl)benzol	217

5.2.3.11	4-Phenyl-2,6-di[4-(1-phenethyl-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-ylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)].....	219
5.2.3.12	Trichromophor 106.....	221
5.2.3.13	2,4,6-Tri(4- <i>tert</i> -butylphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)	223
5.2.4	Synthese der Kohlenhydrat-Perylenverbindungen	226
5.2.4.1	Vorstufen und Vorversuche.....	226
5.2.4.1.1	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid	226
5.2.4.1.2	<i>N,N''</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -propargylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid).	227
5.2.4.1.3	1-Azidodecan.....	230
5.2.4.1.4	<i>N'</i> -{1-(Decyl-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}]- <i>N,N''</i> -bis-(1-hexylheptyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	231
5.2.4.1.5	<i>N'</i> -{1-(2,5-Di- <i>tert</i> -butylbenzyl-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}]- <i>N,N''</i> -bis-(1-hexylheptyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	234
5.2.4.1.6	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{2-(1-hexylheptyl)-9-[4-(4-methyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	237
5.2.4.1.7	Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- $\alpha/\beta/\gamma$ -cyclodextrin.....	239
5.2.4.1.8	Mono-6-azido-6-deoxy- $\alpha/\beta/\gamma$ -cyclodextrin.....	243
5.2.4.1.9	2,3:5,6:3',4'-Tri- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal.....	247
5.2.4.1.10	2,3:5,6:3',4'-Tri- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal aus 2,3:5,6:3',4'-Tri- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-6'- <i>O</i> -(1-methoxy-1-methylethyl)lactose, dimethyl acetal ..	250
5.2.4.1.11	2,3:5,6-Bis- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-4- <i>O</i> -[3,4- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-6- <i>O</i> -[(4-toluolsulfonyl)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal	251
5.2.4.1.12	2,3:5,6-Bis- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-4- <i>O</i> -[3,4- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-6- <i>O</i> -[(azido)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal	252
5.2.4.1.13	...2,3:5,6-Bis- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-4- <i>O</i> -[3,4- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-6- <i>O</i> -[(amino)- β -D-galactopyranosyl]]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal	254
5.2.4.2	Cyclodextrin-Perylen-Verbindungen.....	256
5.2.4.2.1	<i>N,N''</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-[(6-deoxy- α -cyclodextrin)-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	256
5.2.4.2.2	<i>N,N''</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{1-[(6-deoxy- γ -cyclodextrin)-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	258
5.2.4.3	Lactose-Perylen-Verbindungen	260
5.2.4.3.1	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{2,3:5,6-bis- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-4- <i>O</i> -[3,4- <i>O</i> -(1-methylethyliden)-6- <i>O</i> -[(amino)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid).....	260
5.2.4.3.2	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{6'-aminolactosyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)	262

5.2.5	Absolutierung der Lösungsmittel für die spektroskopischen Messungen	264
6	Anhang	269
6.1	Tabellen der E_T -Werte der synthetisierten E_T -Verbindungen.....	269
6.2	Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis	285
6.3	Verwendete Feinchemikalien	288
6.4	Abbildungsverzeichnis	290
6.5	Kristallographische Daten	294
6.6	Literaturverzeichnis	295

1 Einleitung

1.1 Die Geschichte der Farbstoffe

Farbmittel werden in Pigmente und Farbstoffe eingeteilt. Als Farbstoffe werden lösliche Farbmittel bezeichnet, unlösliche werden als Pigmente definiert. Die ältesten Zeugnisse für den Einsatz von Farbmitteln sind die aus der Prähistorie stammenden Höhlenmalereien. Die dabei verwendeten Pigmente waren unter anderem Hämatit, Ocker und Calciumoxid. ⁽¹⁾ Die ältesten Nachweise für die Verwendung von löslichen Farbstoffen sind an die 3000 Jahre alt und stammen aus Ägypten. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts wurden Farbstoffe ausschließlich aus natürlichen Quellen gewonnen und hatten entweder tierischen oder pflanzlichen Ursprung. Neben Indigo, der aus der Indigopflanze gewonnen wurde, wurden auch Safran, Henna, Alizarin und Kermes, ein purpurner Farbstoff tierischen Ursprungs aus der Kermesschildlaus, eingesetzt. Von großer symbolischer Bedeutung war über mehrere Jahrhunderte der Purpur, der aus den Farbdrüsen der Purpurschnecke gewonnen wurde. Da für ein Gramm etwa 8000 Schnecken benötigt werden, gilt er als teuerster Farbstoff aller Zeiten und war lange Zeit als Machtsymbol ausschließlich den Königen vorbehalten. ^(2; 3)

Ab Mitte des 19. Jahrhunderts begann die Entwicklung erster künstlicher Farbstoffe mit der Synthese der Pikrinsäure. ⁽²⁾ Als Ausgangsstoff für die in den Anfangszeiten dargestellten Farbstoffe wurde Steinkohleteer verwendet. Nachdem 1856 die Synthese von Mauvein durch Wilhelm Henry Perkin gelang, kam es 1858 zu einer der wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiet der Farbstoffchemie: Peter Griess entwickelte die Diazotierung, mit deren Hilfe die Azofarbstoffe, eine der wichtigsten Farbstoffklassen, effizient dargestellt werden konnten. ⁽⁴⁾ Im selben Jahr wurden die Triphenylmethanfarbstoffe durch François-Emmanuel Verguin entdeckt. ⁽⁵⁾ Es folgten die Entwicklung von Methylviolett (1861) durch Lauth, die Synthese von Alizarin (1869, C. Graebe und T. Liebermann) und 1870 die Darstellung von Indigo durch Adolf von Baeyer. Eine heute in der Textilindustrie sehr wichtige Farbstoffklasse, die Indanthrenfarbstoffe, wurden 1901 bei der BASF durch René Bohn gefunden. ⁽⁵⁾ 1923 wurden Dispersionsfarben entdeckt, Farbstoffe die sich gut in organischem Lösungsmittel nicht aber in Wasser lösen. ⁽⁶⁾ Für die Färbung von Baumwolle werden heute vor allem

Reaktivfarbstoffe genutzt. Deren Entdeckung geht auf Cross und Bevan (um 1895) zurück, erst 1952 konnten sie aber industriell hergestellt und genutzt werden. ⁽⁷⁾

Heute ist ein starker Rückgang in der Entwicklung neuer Farbstoff-Grundstrukturen zu beobachten. Neuentwicklungen erfolgen vor allem für Anwendungen im IT-Bereich. 1999 betrug der Weltjahresumsatz der Farbstoffchemieindustrie 0.7 % des Weltchemieumsatzes. ⁽⁸⁾

1.2 Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe wurden 1913 von M. Kardos entdeckt, der das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) in vier Stufen aus Acenaphthen synthetisierte. In Abbildung 1 ist die Grundstruktur der Perylene dargestellt:

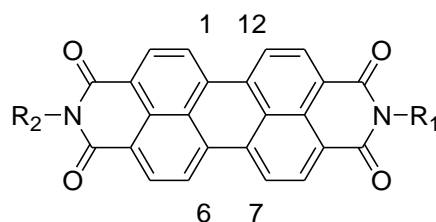


Abbildung 1: Grundkörper der Perylenfarbstoffe (R_1, R_2 = Aryl- oder Alkylreste)

Neben einer hohen chemischen und thermischen Stabilität zeichnen sich Perylene besonders durch ihre große Photostabilität aus. Außerdem wird eine starke Fluoreszenz und in vielen Fällen eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute (bis zu 100 %) beobachtet. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich Perylene besonders gut für den Einsatz als Laserfarbstoffe oder als Fluoreszenzfarbstoffe in Solarkollektoren. Wegen der sehr starken Fluoreszenz und der dadurch sehr niedrigen Nachweisgrenze sind Perylenfarbstoffe auch für Analyseverfahren und bei Anwendungen der Fluoreszenzspektroskopie, interessant. ^(9; 10; 11)

Lange Zeit war allerdings die ausgesprochen geringe Löslichkeit der Perylene ein Problem. Durch Einkondensation von langen verzweigten Alkylaminen, wie z. B. 1-Hexylheptylamin,

kann diese für organische Lösungsmittel erhöht werden. Die einkondensierten Amine haben dabei meist so gut wie keinen Einfluss auf das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum des Perylenfarbstoffs, da nach quantenchemischen Berechnungen für das HOMO (= **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital) und das LUMO (= **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital) der Stickstoffatome sehr kleine Koeffizienten erhalten werden. Durch diese Entkopplung der Stickstoffatome vom Chromophor ist es möglich Perylene durch Einkondensation unterschiedlicher Amine löslich und für verschiedenste Anwendungen zugänglich zu machen, ohne die optischen Eigenschaften des Farbstoffs zu beeinflussen. Dies gelingt nur durch Veränderungen am Perylengrundkörper oder durch Modifizierungen der Imideinheiten. ^{(9; 12;}

¹¹⁾ So ist z. B. durch die Einführung einer Amino- oder Phenoxygruppe an den Positionen 1, 6, 7 und/oder 12 eine Verschiebung des absorbierten Lichts zu längeren Wellenlängen möglich. ⁽¹¹⁾

Perylene können sowohl symmetrisch, wie auch unsymmetrisch substituiert werden. In der Regel wird auf der einen Seite ein langkettig verzweigter Alkylrest eingeführt, um die Löslichkeit des Farbstoffs zu erhöhen. In die zweite Anhydrideinheit kann anschließend ein gewünschtes Amin einkondensiert werden. ^(9; 12; 10; 11)

1.3 Solvatochromie

Der Begriff Solvatochromie setzt sich aus dem lateinischen Wort *solvere* (lösen) und dem griechischen Wort *chroma* (Farbe) zusammen und beschreibt die Beeinflussung der Farbe eines gelösten Stoffes durch das Lösungsmittel. ⁽¹³⁾ Diese Farbverschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ergibt sich aus der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen. Je polarer das Lösungsmittel, desto stärker die Wechselwirkungen der einzelnen Solvensmoleküle miteinander und damit auch deren Einfluss auf gelöste Moleküle. Man kann grundsätzlich zwischen einer *positiven* und einer *negativen* Solvatochromie unterscheiden.

Farbstoffe, die eine *negative* Solvatochromie aufweisen, besitzen in der Regel einen sehr polaren Grundzustand. Dieser wird, je polarer das Lösungsmittel, stabilisiert, was eine Absenkung des HOMO nach sich zieht. Der angeregte Zustand wird dagegen in allen

Lösungsmitteln nur wenig beeinflusst, was einer gleichbleibenden Lage des LUMO entspricht. Daraus resultieren eine erhöhte Anregungsenergie und ein sogenannter hypsochromer Shift in polaren Lösungsmitteln. In Abbildung 2 ist die schematische Lage der Energieniveaus negativ-solvatochromer Farbstoffe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln dargestellt:

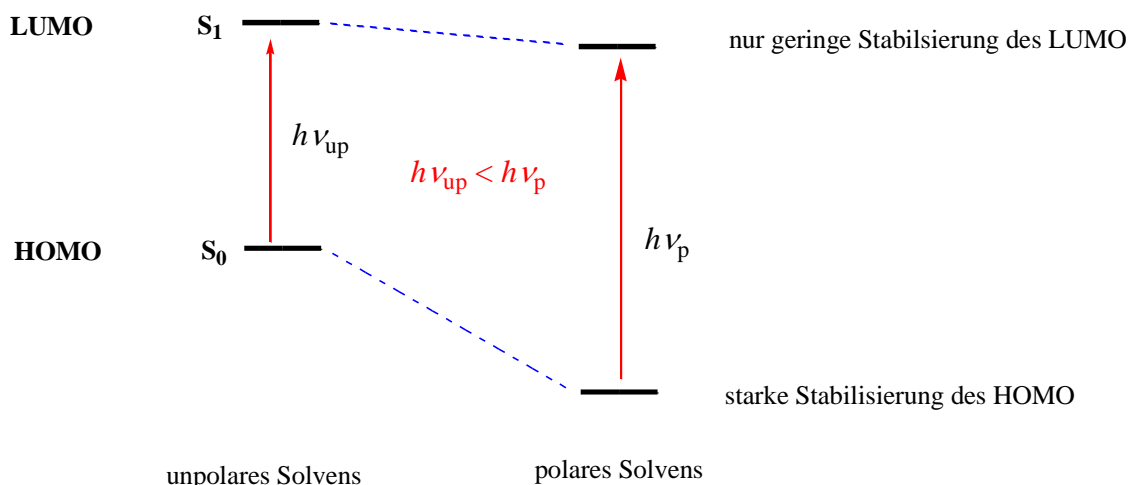
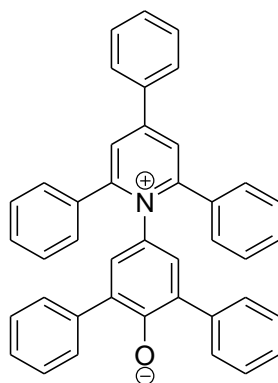


Abbildung 2: schematische Darstellung der solvatochromen Verschiebung negativ-solvatochromer Farbstoffe.

Eines der bekanntesten Beispiele eines stark negativ-solvatochromen Farbstoffes ist der $E_T(30)$ -Farbstoff **1** (siehe Abbildung 3). Die Farbverschiebungen dieses Farbstoffes reichen über den gesamten sichtbaren Bereich von Gelb, für sehr polare Lösungsmittel, bis Dunkelblau, für unpolare Solventien. So zeigt **1** in Aceton z. B. eine grüne Farbe, wohingegen für alle Lösungsmittel mit einer schwächeren Polarität als 1,4-Dioxan die Absorption der solvatochromen Bande sogar bis in den NIR-Bereich verschoben ist. ^(14; 15)



1

Abbildung 3: Struktur des $E_T(30)$ -Betains.

Durch *Dimroth* und *Reichardt* 1963 eingeführt, ist das Betain der $E_T(30)$ -Skala nicht nur solvato-, sondern auch thermo-, piezo- und halochrom. Auch diese Abhängigkeiten des Farbeindrucks von Temperatur, Druck und Art und Konzentration an Salzen lassen sich aus deren Einfluss auf die oben besprochenen intermolekularen Wechselwirkungen der Solvensmoleküle erklären.^(14; 15) Basierend auf dem Betain **1** wurde die empirische $E_T(30)$ -Polaritätsskala aufgestellt, wobei sich der $E_T(30)$ -Wert nach folgender Formel berechnen lässt:

$$E_T(30) [\text{kcal/mol}] = hc\nu_{\text{max}}N_A = 2.8591 \cdot 10^{-3} \nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 28590 [\text{nm} \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] / \lambda_{\text{max}}$$

Höhere $E_T(30)$ -Werte entsprechen hier stärkerer Solvens-Polarität. Die Einschätzung der Polarität eines Lösungsmittels spielt vor allem bei der Planung und Steuerung von chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle.⁽¹⁶⁾

Wie bereits erwähnt gibt es neben der negativen auch die so genannte *positive* Solvatochromie. Bei Farbstoffmolekülen mit dieser Eigenschaft ist der Grundzustand meist unpolar. Bei Lösung in einem polaren Lösungsmittel ändert sich die Energielage des HOMO hier kaum, dagegen erfährt das LUMO eine starke Absenkung, es kommt zu einem bathochromen Shift, da weniger Anregungsenergie erforderlich ist. Schematisch wird dieser Effekt in Abbildung 4 dargestellt.

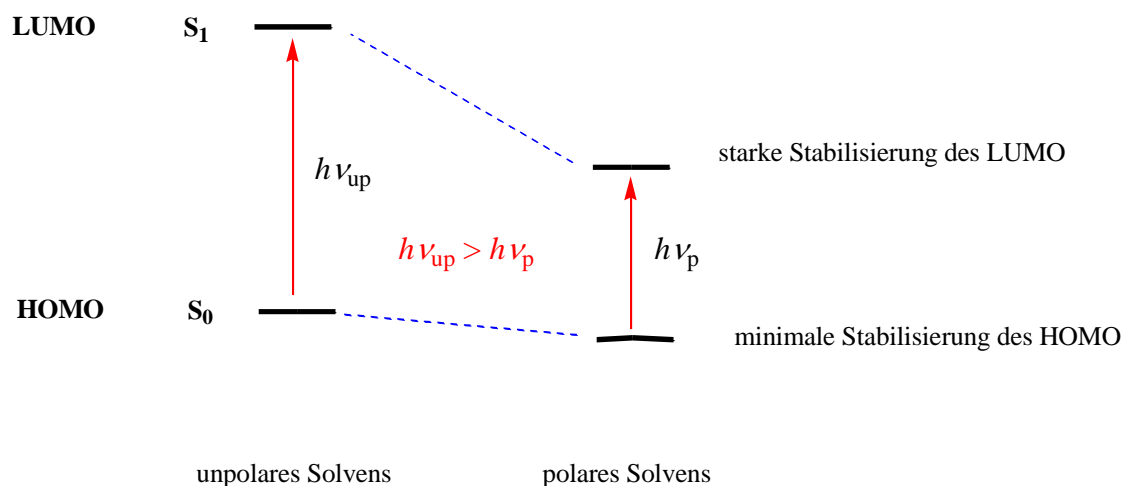


Abbildung 4: schematische Darstellung der solvatochromen Verschiebung positiv-solvatochromer Farbstoffe.

Einen Farbstoff mit positiver Solvatochromie stellt 4,4'-Bisdimethylaminofuchson dar (siehe Abbildung 5).

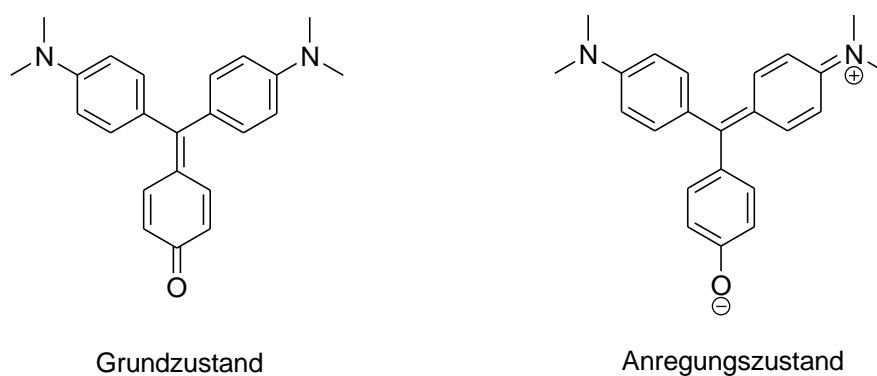


Abbildung 5: Grund- und Anregungszustand des 4,4'-Bisdimethylaminofuchsons.

Heute werden solvatochrome Farbstoffe vor allem als Sensoren eingesetzt.⁽¹⁷⁾ Auch die Anwendung als Frequenzverdoppler in Lasern wegen ihrer nicht-linearen optischen Eigenschaften spielt heutzutage eine Rolle.⁽¹⁸⁾

2 Problemstellung

Die Ziele der hier vorliegenden Arbeit sind im Folgenden zusammen gefasst:

- A) Die Kopplung der solvatochromen $E_T(1)$ -, $E_T(30)$ - und $E_T(33)$ -Farbstoffe über metallorganische Reaktion an Perylenbisimidderivate zu verschiedenen Bichromophoren.

Das von *Wolfbeis et al.* ⁽¹⁹⁾ entwickelte $E_T(33)$ -Betain hat dabei den Vorteil gegenüber den beiden anderen E_T -Farbstoffen, dass es etwas schwächer basisch ist und damit auch in leicht saurem Milieu ausgemessen werden kann. Es soll der Einfluss der solvatochromen Komponente der Bichromophore auf das Fluoreszenz- und Absorptionsverhalten der Perylenkomponente untersucht werden. Dabei sollen die Bichromophore in unterschiedlichen Lösungsmitteln UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopisch ausgemessen werden. Ein besonderer Schwerpunkt soll dabei die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel auf die Fluoreszenzquantenausbeuten sein.

- B) Die Synthese von sich kompensierenden, *anti*-kollinearen, direkt gekoppelten Dipolen in Form von E_T -Bichromophoren und deren UV/Vis-spektroskopische Untersuchung.

Durch Beobachtung des Verhaltens der Bichromophore im Vergleich zu dem der korrespondierenden Monochromophore in verschiedenen Lösungsmitteln, sollen Rückschlüsse auf die Schichtdicke und Eigenschaften der Solvenshülle gezogen werden. Mit Hilfe dieser Bichromophore soll so die Theorie der *Liptayschen Dipolschwärme* ⁽²⁰⁾ genauer geprüft werden.

- C)** Die Darstellung von sich kompensierenden, *anti*-kollinearen und entkoppelten Dipolen.

Auch hier sollen E_T -Bichromophore synthetisiert werden, in denen aber die aliphatischen, starren Einheiten Diamantan und Bicyclo[2.2.2]octan die zwei E_T -Chromophore voneinander trennen. Wie unter **B** beschrieben sollen auch mit diesen Chromophoren durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen die Wechselwirkungen zwischen Solvensmolekülen und gelösten Molekülen analysiert werden und die Ergebnisse mit den unter **B** erhaltenen Ergebnissen verglichen werden.

- D)** Die Synthese großer, voluminöser $E_T(33)$ -Derivate.

Dies soll durch Anbringen von Acetylen-Einheiten an die endständigen Phenylgruppen und anschließender *Huisgen-[1,3]-dipolarer Cycloaddition* mit verschiedenen Aziden realisiert werden. Die dabei entstehenden Farbstoffe sollen in stabile **Metal-organic-Frameworks** (MOF) eingebracht werden. Hierbei sollen die Acetylen- $E_T(33)$ -Derivate zuerst in den MOF eingeschleust werden und dann innerhalb des Netzwerks mit den Aziden reagieren, bzw. soll der bereits dargestellte Farbstoff während der Synthese der MOF-Struktur in diese eingebracht werden. So soll ein farbiges, stabiles Metal-organic-Framework entstehen.

- E)** Die Darstellung von Kohlenhydrat-Perylenverbindungen.

So sollen wasserlösliche, stark fluoreszierende, in Wasser nicht aggregierende Perylenderivate erhalten werden. Als Kohlenhydratkomponente sollen sowohl das Disaccharid Lactose, wie auch α -, β - und γ -Cyclodextrine verwendet werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Synthese und spektroskopische Untersuchung von E_T -Perylen-Bichromophoren

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit sollen Perylen- E_T -Bichromophore dargestellt und in Bezug auf ihre UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. So sollen der Einfluss der E_T -Struktur auf die Absorption und Fluoreszenz der Peryleneinheit erforscht werden. Die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten soll als Maß für FRET-Prozesse in den Bichromophoren eingesetzt werden.

1946 entwickelte *Theodor Förster* eine Theorie für den strahlungslosen Energietransfer zwischen zwei Farbstoffmolekülen. ⁽²¹⁾ Dieser hiernach benannte **Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET)** wird heute vor allem im biochemischen und biophysikalischen Bereich zur Bestimmung von Abständen oder Bewegungsabläufen in Makromolekülen eingesetzt, da über FRET die Abstände zwischen zwei Chromophoren im Bereich von 1-10 nm sehr genau bestimmt werden können.

Ein strahlungsloser Energieübertrag nach Förster findet zwischen zwei Farbstoffmolekülen statt, die sich in einem Abstand im Nanometerbereich voneinander befinden. Durch Einstrahlung auf den stärker hypsochrom absorbierenden Chromophor, dem Energiedonor, geht dieser in den angeregten Zustand über. Es findet zunächst eine thermische Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes statt. Anschließend erfolgt ein strahlungsloser Energietransfer der restlichen Anregungsenergie auf das zweite Farbstoffmolekül, den stärker bathochrom absorbierenden Energieakzeptor, welcher in den angeregten Zustand versetzt wird. Durch thermische Relaxation oder Fluoreszenz geht der Akzeptor wieder in seinen Grundzustand über (schematische Darstellung des FRET-Mechanismus siehe Abbildung 6). Bei den beiden Farbstoffmolekülen kann es sich um zwei Fluoreszenzfarbstoffe handeln, so dass die FRET-Übertragungsrate durch die Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors detektiert werden kann. Andererseits kann auch nur der Energiedonor ein Fluoreszenzfarbstoff sein, in diesem Fall wird die FRET-Effizienz durch die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute des Energiedonors bestimmt.

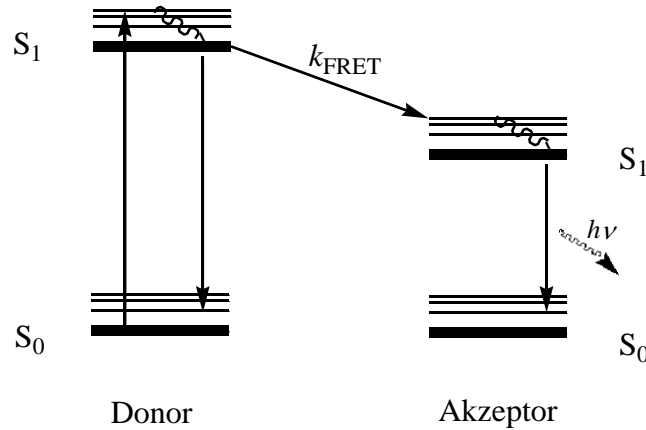


Abbildung 6: Schematische Darstellung des FRET-Mechanismus.

Mathematisch wird der Förster-Resonanz-Energie-Transfer mit Gleichung (1) beschrieben:

$$k_T = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D J}{128\pi^5 N_A n^4 \tau_D R^6} \quad (1)$$

κ^2 : Faktor für Orientierungsabhängigkeit der Übergangsdipolmomente;

ϕ_D : Fluoreszenzquantenausbeute des Energiedonors;

J : Überlappintegral des Fluoreszenz-Emissionsspektrums des Energiedonors und des Absorptionsspektrums des Energieakzeptors;

N_A : Avogadro-Konstante; n : Brechungsindex des Mediums;

τ_D : Fluoreszenzlebensdauer des Energiedonors in Abwesenheit des Energieakzeptors;

R : Abstand der Farbstoffzentren; k_T : Energietransferrate.

Wie in Gleichung (1) zu sehen, ist die FRET-Energietransferrate k_T unter anderem abhängig von dem Überlappungsintegral J . Die solvatochromen E_T -Betaine besitzen zwei Absorptionsbanden. Bei der stärker hypsochrom verschobenen Bande handelt es sich um eine annähernd lösungsmittelunabhängige Absorptionsbande, welche für alle E_T -Betaine zwischen 320 und 330 nm liegt und durch einen π - π^* -Übergang zustande kommt. Die zweite, bathochrom verschobene Absorptionsbande ist ein Charge-Transfer-Übergang (CT-Übergang) und ihre Lage stark abhängig vom Lösungsmittel. Diese zwischen 400 und 900 nm wandernde Absorptionsbande soll genutzt werden, um die FRET-Effizienz zwischen

der E_T -Struktur und der Peryleneinheit abhängig von der Lage der solvatochromen Bande und damit abhängig vom Überlappungsintegral J zu untersuchen. Dabei soll die Perylenstruktur als Energiedonor, die E_T -Einheit als Energieakzeptor dienen.

3.1.1 Synthese der E_T -Perylen-Bichromophore und deren Referenzfarbstoffe

In einer dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit von *Y. Floredo* ⁽²²⁾ wurden bereits E_T -Perylen-Bichromophore dargestellt. Die E_T -Farbstoffe der $E_T(1)$ - und der $E_T(30)$ -Skala wurden dabei an dem in einer Reihe mit der Betaineinheit liegenden Phenylrest in *para*-Stellung nitriert. Die Nitrogruppe wurde anschließend zu einer Aminofunktion reduziert und in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (MIMA (2)) direkt einkondensiert. Das allgemeine von *Y. Floredo* verfolgte Syntheschema ist in Abbildung 7 dargestellt:

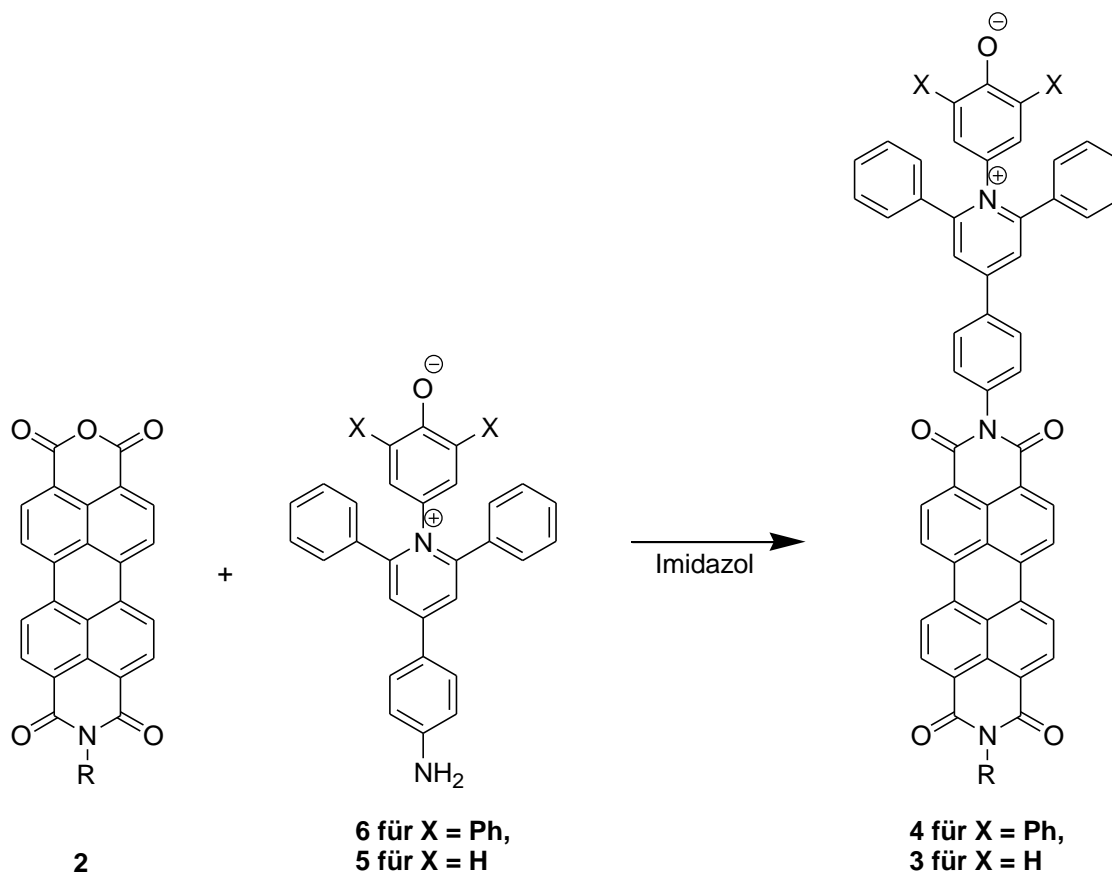


Abbildung 7: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore 3 (X = H) und 4 (X = Ph), welche durch direkte Einkondensation der aminierten E_T -Derivate 5 (X = H) und 6 (X = Ph) in *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (2) synthetisiert wurden; (R = 1-Hexylheptyl).⁽²²⁾

Bei der Ausmessung der beiden Bichromophore in verschiedenen Lösungsmitteln wirkte sich, wie erwartet, die E_T -Struktur in keinem der beiden Bichromophore auf die Verschiebungen der Peryleneinheit im UV/Vis-Spektrum aus. Es wurde also die für Perylenbisimid-Derivate übliche lösungsmittelabhängige Verschiebung um wenige Nanometer beobachtet.⁽²³⁾ Die Fluoreszenz der Peryleneinheiten in den Bichromophoren wurde in allen untersuchten Lösungsmitteln aber vollkommen gelöscht. Dies lässt sich auf einen **Single-Electron-Transfer** (SET) zurückführen. Im angeregten Zustand des Farbstoffs überträgt die E_T -Einheit ein Elektron aus der elektronenreichen Phenolateinheit auf das jetzt nur mit einem Elektron besetzte π -Orbital des Perylenfarbstoffs. Dadurch wird eine Rückkehr des angeregten Perylenelektrons vom π^* -Orbital in das π -Orbital, und somit die Fluoreszenz, verhindert.⁽²²⁾ Eine schematische Darstellung eines SETs ist in Abbildung 8 gezeigt.

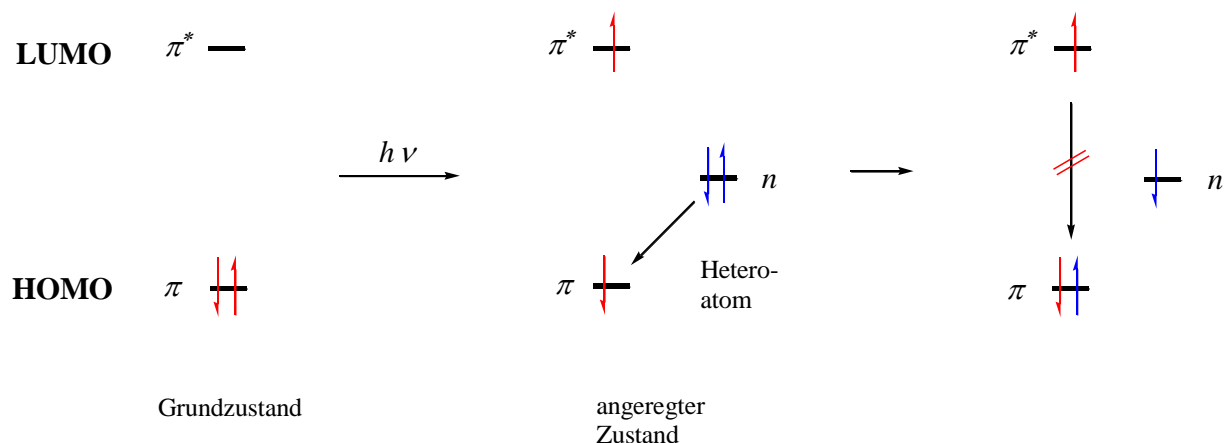


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Single-Electron-Transfers (SET).

Um einen SET in einem E_T -Perylen-Bichromophor auszuschalten und einen möglichen Einfluss der Absorptionsbande der E_T -Einheit auf das Fluoreszenzverhalten des Perylens in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen, müssen die beiden Farbstoffsysteme voneinander entkoppelt werden. Dies wurde über zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Im ersten Fall sollte durch die Einführung einer einfachen CH_2 -Alkyleinheit, im zweiten Fall durch die Einführung einer Pyridineinheit eine Entkopplung der beiden Farbstoffsysteme erreicht werden. Obwohl im zweiten Fall die Konjugation zwischen den beiden im Bichromophor enthaltenen Farbstoffsystemen nicht aufgehoben wird, soll hier durch die Einführung des elektronenarmen Pyridinspacers ein Elektronenübertrag verhindert werden. Neben dem elektronenziehenden Stickstoff hat die Pyridineinheit den Vorteil, dass ein starres Farbstoffsystem entsteht mit definierter Ausrichtung der chromophoren Einheiten zueinander. Außerdem wird neben den beiden bereits von *Y. Floredo* verwendeten E_T -Farbstoffen, dem $E_T(1)$ - und dem $E_T(30)$ -Betain, auch der im Sauren gegen Protonierung etwas beständigere $E_T(33)$ -Chromophor **7** (siehe Abbildung 9) verwendet. 1988 durch *Wolfbeis et al.* ⁽¹⁹⁾ entwickelt, verhindern die hier in den *ortho*-Positionen zum Phenolat eingebrachten elektronenziehenden Chloratome nicht nur im leicht sauren Bereich die Protonierung des Phenolats, sondern sie erhöhen insgesamt die thermische und chemische Stabilität des Moleküls. Darüber hinaus ist ein Einelektronenübertrag nach der optischen Anregung des Bichromophors auf die Perylenstruktur wegen des elektronenärmeren Charakters der $E_T(33)$ -Struktur weniger wahrscheinlich.

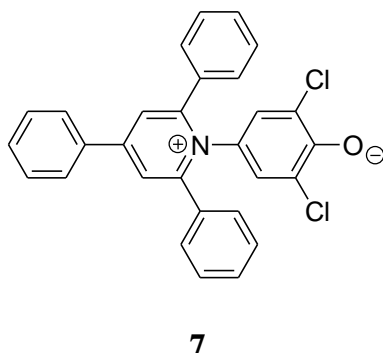


Abbildung 9: Struktur des Betains der $E_T(33)$ -Skala.

Die Einführung der CH_2 -Alkyl- und der Pyridineinheit zwischen E_T -Farbstoff und Peryleneinheit sollte über eine *Sonogashira*-Reaktion erfolgen. Die sogenannte *Sonogashira*-Kreuzkopplung hat sich seit ihrer Entdeckung 1975 durch *Sonogashira* und *Hagihara* zu einem der wichtigsten Werkzeuge in der organischen Chemie bei der Knüpfung von C-C-Bindungen etabliert. ⁽²⁴⁾ Die Entwicklung der Palladium- und Kupfer-katalysierten sp^2 - sp -Kopplungsreaktion zwischen einem Alkin und einem Arylhalogenid oder –triflat basierte auf den ebenfalls 1975 erschienenen Arbeiten von *Heck* ⁽²⁵⁾ und *Cassar* ⁽²⁶⁾, die eine Aryl- bzw. Alkenierung von Alkenen beschreiben. Diese Art der Kopplungsreaktionen findet breite Anwendungen sowohl im akademischen, wie auch im industriell-chemischen Bereich, da die entstehenden Arylalkine und konjugierten Enamine heute wichtige Vorläufersubstanzen in der Naturstoff- und Pharmazeutikasyntese sind. ⁽²⁷⁾

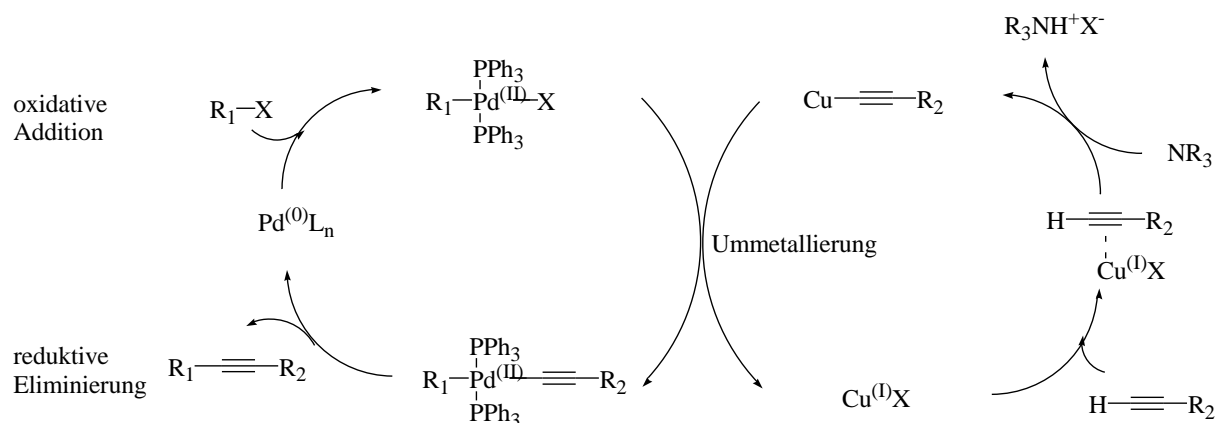


Abbildung 10: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung.

Der in Abbildung 10 dargestellte Mechanismus der *Sonogashira*-Reaktion besteht aus zwei miteinander verbundenen Katalysezyklen. An der aktiven Palladiumspezies $\text{Pd}^{(0)}\text{L}_n$ erfolgt eine oxidative Addition des Arylhalogenids bzw. des -triflats. Gleichzeitig wird durch das Kupfer(I)salz das Alkin durch eine π -Komplexierung koordiniert. Dadurch wird die Deprotonierung des Alkins durch Senkung seines pK_a -Wertes erleichtert. Es erfolgt die Bildung eines Kupfer-Alkin- σ -Komplexes und eine Ummetallierung des Alkins auf den Palladiumkomplex mit anschließender Freisetzung des Arylalkins durch reduktive Eliminierung.

Die verschiedenen E_T -Komponenten wurden in dieser Arbeit als Bromide in der *Sonogashira*-Reaktion eingesetzt. Analog zu *Y. Floredos* Arbeit wurde die Bromidgruppe auch hier in *para*-Position an dem zu der Betaineinheit in Reihe liegenden Phenylrest angebracht. Die jeweiligen Bromide des $E_T(1)$ - (**44**), $E_T(30)$ - (**51**) und $E_T(33)$ -Betains (**45**) konnten über die gemeinsame Vorstufe, das Pyryliumsalz **43**,⁽²⁸⁾ dargestellt werden. 4-Brombenzaldehyd (**8**) wurde mit Acetophenon (**9**) und POCl_3 zu dem Pyryliumsalz **43** umgesetzt. Dies geschieht in einer dreistufigen Dreikomponenten-Reaktion: 4-Brombenzaldehyd reagiert unter *Aldolkondensation* mit Acetophenon zu dem α,β -ungesättigtem 4-Bromchalkon. Durch eine anschließende *1,4-Michael-Addition* mit Aromatisierung wird das 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenylpyryliumtetrafluoroborat (**43**) erzeugt. Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Produktidentität durch das Auftreten eines Singulets bei 9.17 ppm für die beiden Pyrylium-Protonen bestätigt werden. In **43** wurden im nächsten Syntheseschritt 4-Aminophenol für **44**, 4-Amino-2,6-dichlorphenol für **45**, und 4-Amino-2,6-diphenylphenol für **51**, einkondensiert.⁽¹⁹⁾ Dazu wurden 1.5 Äquivalente der jeweiligen Aminoverbindung mit dem Pyryliumsalz **43** in Ethanol unter Zusatz von Natriumacetat drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Derivate **44** und **45** konnten mit sehr hohen Ausbeuten analysenrein isoliert werden, im Fall von **51** gelang dies nur zu 23 %. Für alle drei Produkte wurde eine Hochfeldverschiebung der vormaligen Pyrylium- und jetzigen Pyridinium-Protonen von 9.17 ppm auf Werte zwischen 8.26 und 8.62 ppm beobachtet. Die gesamte Synthese kann in Abbildung 11 nachvollzogen werden.

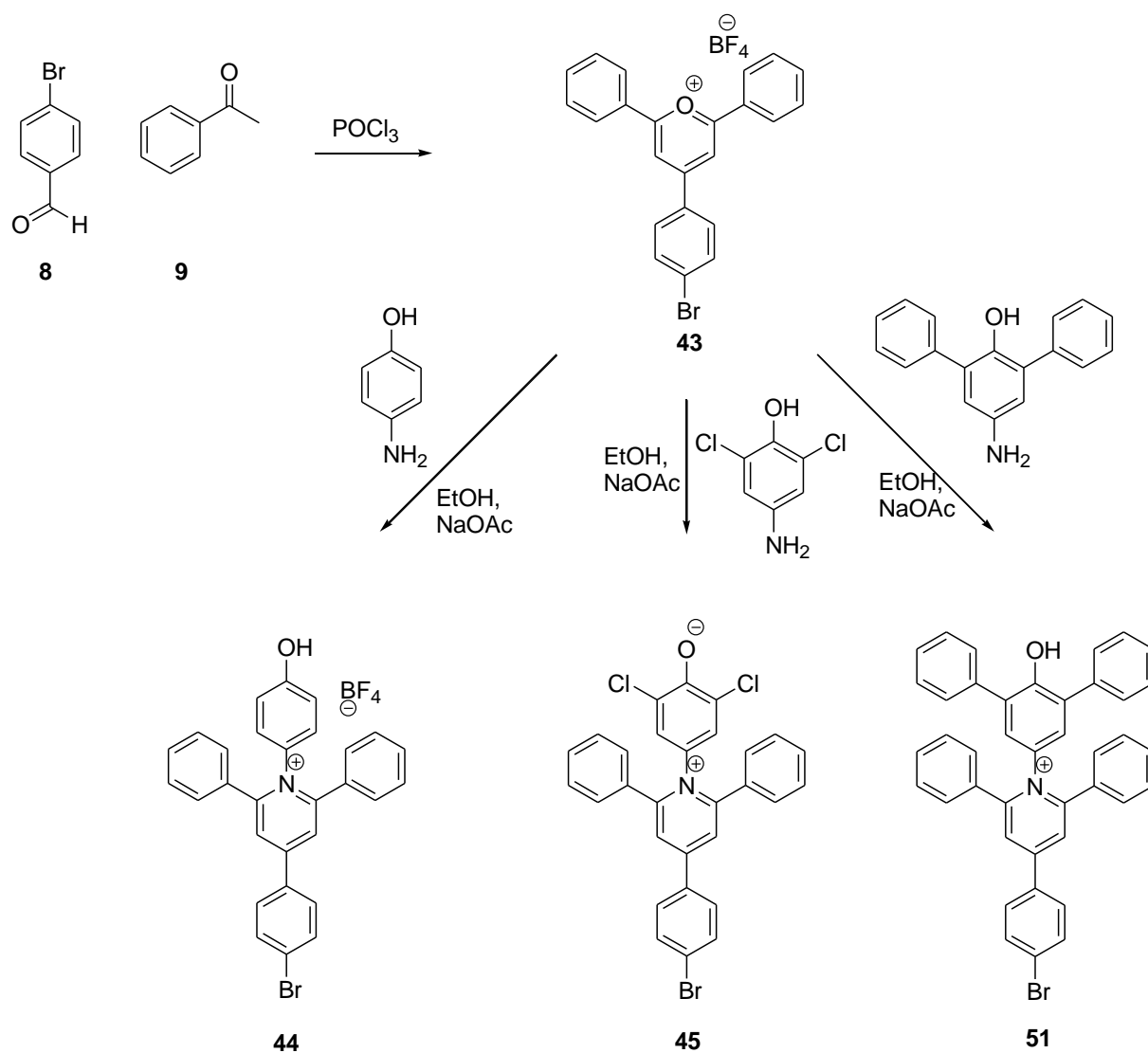


Abbildung 11: Syntheschema zur Darstellung der bromierten *E*₇-Farbstoffe 44, 45 und 51. ^(28; 19)

4-Amino-2,6-diphenylphenol (**50**) wurde, wie in Abbildung 12 gezeigt, über zwei verschiedene Routen synthetisiert.

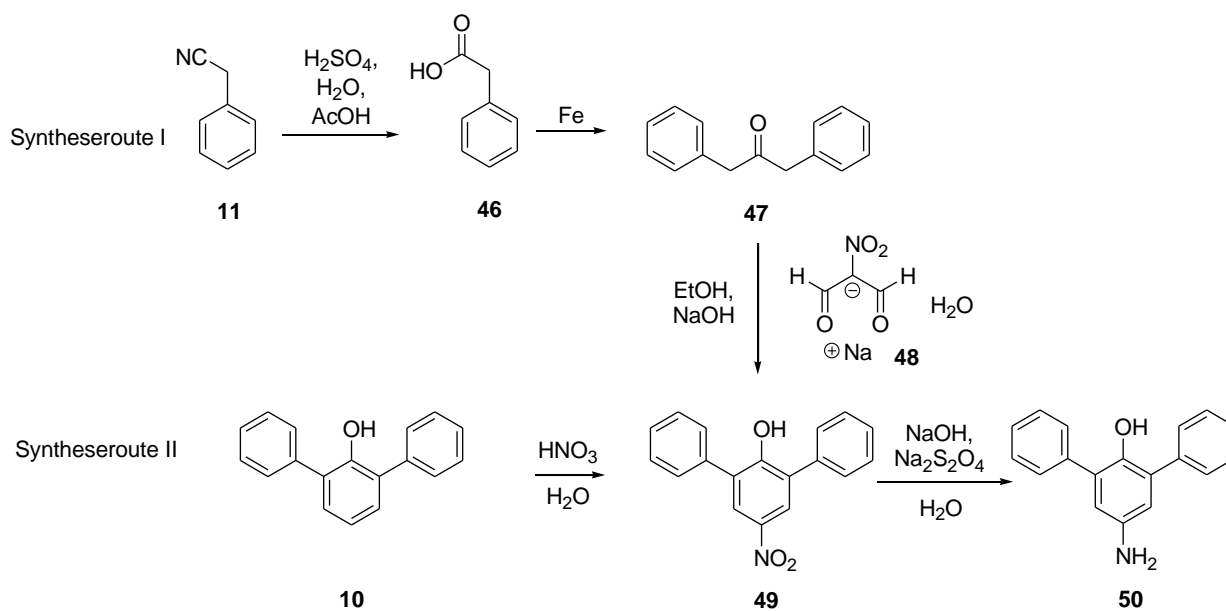


Abbildung 12: Verwendete Syntheserouten zur Darstellung von 4-Amino-2,6-diphenylphenol (50**).** ^(29; 30; 31)

Syntheseroute II geht entsprechend der Literatur ⁽²⁹⁾ von 2,6-Diphenylphenol (**10**) aus. Eine Nitrierung erfolgt in HNO_3 /Wasser bei Raumtemperatur über Nacht mit 65 % Ausbeute. Die anschließende Reduktion zum Amin gelang mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in sehr guten Ausbeuten.

Die Syntheseroute I beginnt mit einer Hydrolyse des Carbonitrils **11** zur Phenylessigsäure in einem 1:1:1-Gemisch aus konz. H_2SO_4 , Eisessig und Wasser. Es folgte eine Reduktion mit Eisen zu 1,3-Diphenylpropan-2-on (**47**) ⁽³⁰⁾ und eine Kondensation mit Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat ⁽³¹⁾ zu 4-Nitro-2,6-diphenylphenol (**49**). ⁽³⁰⁾ Wie in Syntheseroute II erfolgt eine Reduktion zur gewünschten Aminoverbindung **50** durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. ⁽²⁹⁾

Als Perylenfarbstoffvorstufen in der *Sonogashira*-Reaktion wurden *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**52**) und 2-(5-Ethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**56**) eingesetzt.

Der Farbstoff **52** wurde durch eine Einkondensation von Propargylamin in MIMA (**2**) in einer Imidazolschmelze dargestellt. ⁽³²⁾ Anschließend erfolgte eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung zu den E_T -Perylen-Bichromophoren **53**, **54** und **55**, die durch eine CH_2 -Einheit voneinander entkoppelt sind. Die Reaktion wurde in THF mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysator und CuI als Co-Katalysator durchgeführt. Die E_T -Derivate wurden im zweifachen Überschuss zugesetzt,

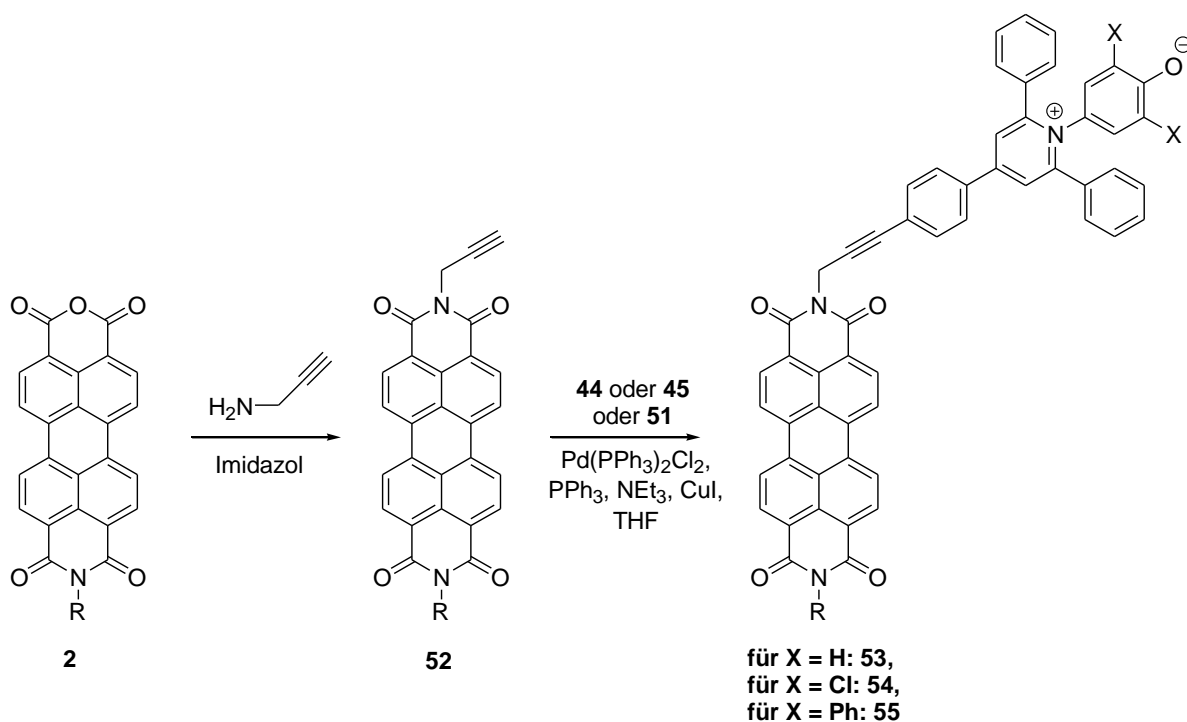


Abbildung 13: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore 53 (X = H), 54 (X = Cl), 55 (X = Phenyl); (R = 1-Hexylheptyl).^(32; 33; 26; 24; 25)

18

Ausbeuten innerhalb von Sekunden mittels Bu_4NF -Lösung in THF. Die anschließende *Sonogashira*-Reaktion mit den drei verschiedenen Bromderivaten der E_T -Chromophore erfolgte analog zu den im vorausgehenden Absatz beschriebenen *Sonogashira*-Kupplungen. Auch hier wurden 1.5 Äquivalente der bromierten E_T -Derivate mit Farbstoff **56** in THF mit den Katalysatoren $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und CuI unter Bereitstellung von Triethylamin und Triphenylphosphin umgesetzt (siehe Abbildung 14). Wie bei der analogen Verbindung **53** konnte auch bei **57** nur eine sehr geringe Ausbeute (hier 1 %) erreicht werden. Wieder lag der Bichromophor in seiner protonierten Form vor. Farbstoff **57** konnte allerdings im Gegensatz zu **53** analysenrein, mit zwei Kristallwassern pro Molekül, dargestellt werden. Der Nachweis erfolgte durch Hochauflösungsmassenspektrometrie. Die Synthese von **58** und **59** dagegen gelang jeweils zu ca. 30 %. Der Bichromophor **58** lag in deprotonierter, **59** in protonierter Form vor. Für **59** gelang eine elementaranalysenreine Darstellung, mit drei Molekülen Kristallwasser pro Farbstoffmolekül. Auch hier wurde der Produktnachweis über Hochauflösungsmassenspektrometrie geführt.

Allgemein ist die Kupplungsrate bei *Sonogashira*-Reaktionen vor allem abhängig von der Art des Arylhalogenids. So werden für elektronenarme Aryliodide die höchsten Ausbeuten beobachtet, Arylbromide liefern in der Regel niedrigere Kupplungsraten. Die insgesamt für eine *Sonogashira*-Reaktion eher geringen Ausbeuten in allen sechs oben vorgestellten Synthesen sind somit mit der Verwendung der nicht so reaktiven E_T -Bromid-Derivate zu erklären. Außerdem kommt es wahrscheinlich zu einer Störung durch das Phenolat der E_T -Struktur. Dieses hat zwar einen relativ sauren Charakter, wird aber wahrscheinlich trotzdem teilweise durch den Palladiumkatalysator komplexiert, so dass dieser für die Reaktion nicht mehr verfügbar ist.

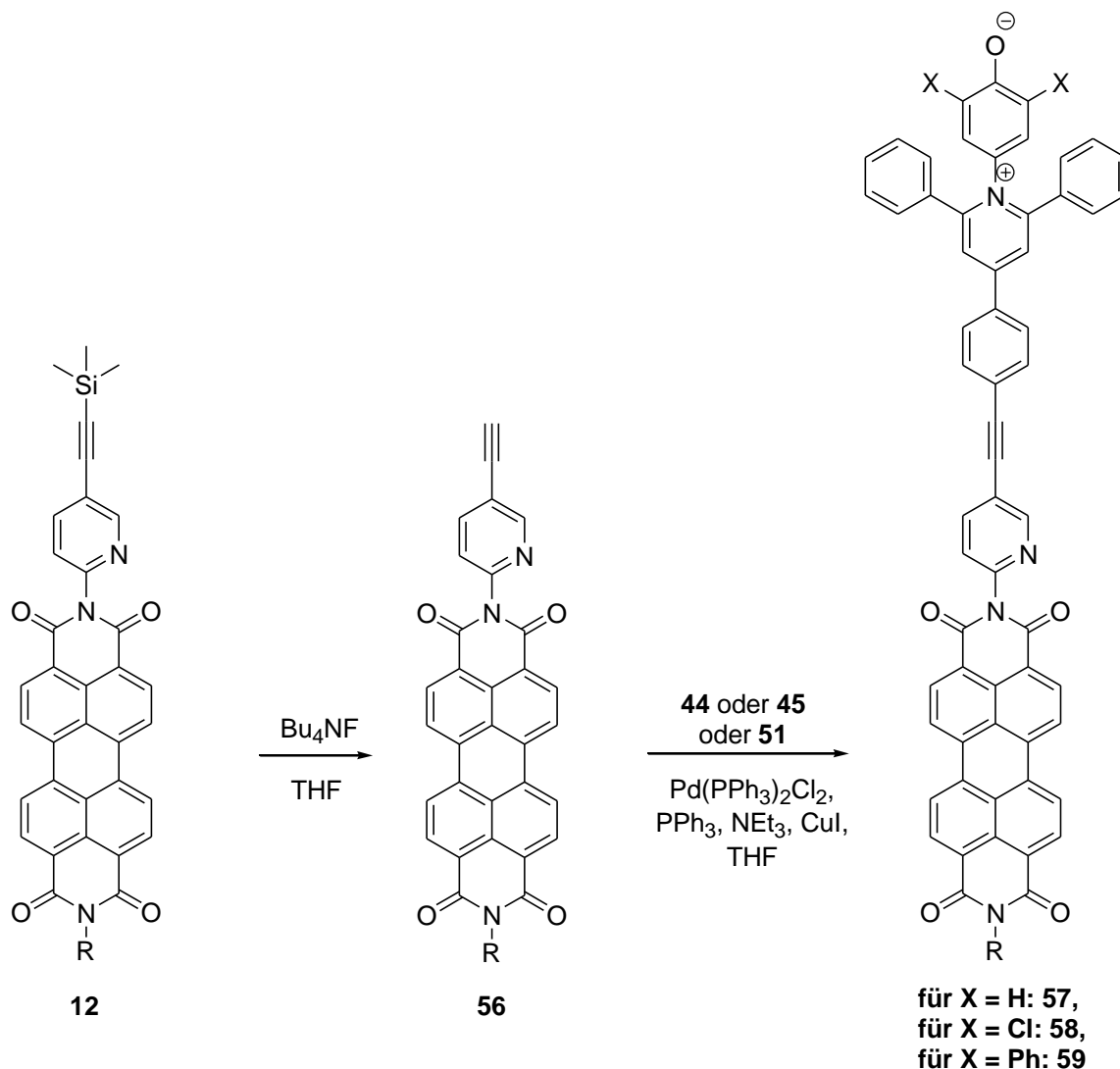


Abbildung 14: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore **57** ($X = \text{H}$), **58** ($X = \text{Cl}$) und **59** ($X = \text{Phenyl}$); ($R = 1\text{-Hexylheptyl}$).^(33; 27; 26; 25)

Um den Einfluss der Betain-Gruppe auf das Fluoreszenzverhalten in den oben dargestellten Bichromophoren spektroskopisch untersuchen zu können, wurden zu den E_T -Perylen-Bichromophoren die entsprechenden E_T -Naphthalin-Bichromophore als Referenzfarbstoffe dargestellt. In diesen Referenzfarbstoffen kann die die Solvatochromie der E_T -Farbstoffe hervorrufende Absorptionsbande über den gesamten sichtbaren Bereich beobachtet werden, ohne von den Absorptionsbanden der Naphthalineinheit stellenweise überdeckt zu werden, da diese im UV-Bereich absorbiert. So sollen Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der Lage der solvatochromen Absorptionsbande des E_T -Chromophors und der Fluoreszenzquantenausbeute sowie dem FRET-Verhalten der Bichromophore möglich sein.

Wie in Abbildung 15 nachzuvollziehen ist, wurden die Referenzfarbstoffe zu **53** und **54** analog zu den E_T -Perylen-Bichromophoren durch eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung zwischen 2-Prop-2-ynylbenzo[*de*]isochinolin-1,3-dion (**60**) und den bromierten E_T -Derivaten **44** und **45** dargestellt. Das Naphthalinderivat **60** konnte durch Umsetzung von Propargylamin und Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion (**13**) in Ethanol analysenrein mit 90 % Ausbeute synthetisiert werden. ⁽³⁴⁾ Der Strukturbeleg erfolgte anhand der im ^{13}C -NMR-Spektrums auftretenden Signale für die Alkinstruktur bei 70.5 ppm und 78.6 ppm.

Die *Sonogashira*-Reaktion erfolgte mit einem 1.5-fachen Überschuss des Naphthalinderivats zu den E_T -Bromderivaten unter Zusatz der Katalysatoren CuI und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, sowie Triethylamin und Triphenylphosphin in THF. ⁽³³⁾ Eine Aufreinigung erwies sich als schwierig. Weder eine Umkristallisation noch eine Umfällung ergab einen reinigenden Effekt. Die säulenchromatographische Reinigung wiederum war sehr schwierig. Vor allem bei dem $E_T(1)$ -Naphthalinderivat **61** erfolgte während der säulenchromatographischen Reinigung eine sofortige Protonierung und Entfärbung. Außerdem konnten keine definierten Banden eluiert und somit die jeweiligen Produkte von ihren Edukten nicht vollständig abgetrennt werden. So enthält das Produkt **61** minimale Verunreinigungen durch das Edukt. Eine Störung des UV/Vis-Absorptionsverhaltens durch die Eduktverunreinigungen konnte aber nicht beobachtet werden. Das analoge Naphthalinderivat des $E_T(33)$ -Chromophors **62** konnte dagegen rein und in deprotonierter Form erhalten werden. Die Ausbeuten lagen für **61** bei 11 % und für **62** bei 23 %. Für beide Farbstoffe erfolgte der Produktnachweis mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie.

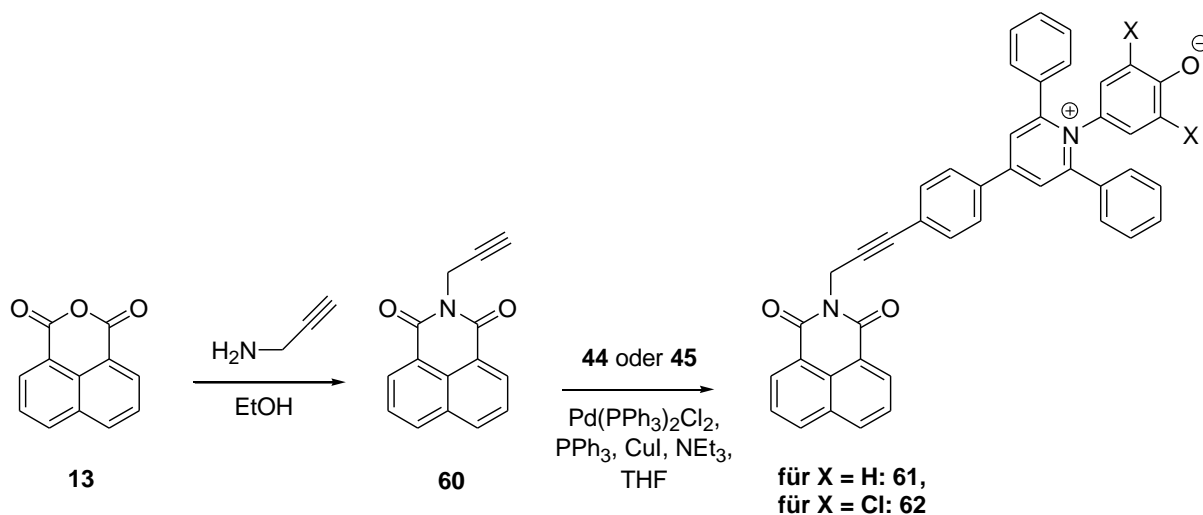


Abbildung 15: Syntheseschema zur Darstellung der E_T -Naphthalin-Chromophore **61** ($\text{X} = \text{H}$) und **62** ($\text{X} = \text{Cl}$).^(34; 33; 26; 25; 24)

Weil sich eine Aufreinigung der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Referenzfarbstoffe so schwierig gestaltete, wurde für die zweite Klasse an Referenzfarbstoffen mit Pyridinspacern nicht das 1,8-Naphthalinimid-Strukturelement, sondern Naphthalinbisimid als Perylenreferenz verwendet. In die eine Anhydrideinheit sollte 1-Hexylheptylamin, in die andere 2-Amino-5-ethinylpyridin einkondensiert werden. Durch die Einführung der 1-Hexylheptylkette sollten die Lösungs- und Laufeigenschaften der E_T -Naphthalin-Bichromophore so verändert werden, dass eine Abtrennung von der E_T -Vorstufe besser erfolgte, als das bei den Bichromophoren **61** und **62** möglich war.

Eine Darstellung von Naphthalin-MIMA **14** analog zur Synthese von Perylen-MIMA (**2**), welches durch beidseitige Einkondensation von 1-Hexylheptylamin und anschließender einseitiger Verseifung dargestellt wird, gelang bisher nicht. Deswegen wurde versucht 1-Hexylheptylamin durch eine 1:1-Umsetzung von 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxydianhydrid (**15**) mit 1-Hexylheptylamin in DMF einseitig einzukondensieren.⁽³⁵⁾ Dies gelang nicht, es konnte massenspektrometrisch keinerlei Produktentstehung beobachtet werden. Es wurde lediglich die Entstehung des beidseitig kondensierten Bisimids und Edukt beobachtet.

Desweiteren wurde eine Darstellung von **14** durch eine Abwandlung der Literaturvorschrift⁽³⁶⁾ versucht. Isochromen[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (**16**) wurde mit DBU, 1-Propanol und DMF 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in dieser Zeit sollte es zu einer Öffnung der Anhydrideinheiten und teilweiser Veresterung der Carbonsäuren kommen. Durch das anschließend zugegebene 1-Hexylheptylamin sollte es zu einer einseitigen

Kondensationsreaktion und letztendlich durch im letzten Schritt zugegebenes 1-Brompropan zu einer vollständigen Veresterung der Carbonsäuren kommen (siehe Abbildung 16). Auf diesem Weg konnte die Entstehung des Produkts **14** zwar durch EI-Spektroskopie zu minimalen Anteilen nachgewiesen werden, eine Isolierung von **14** gelang aber nicht.

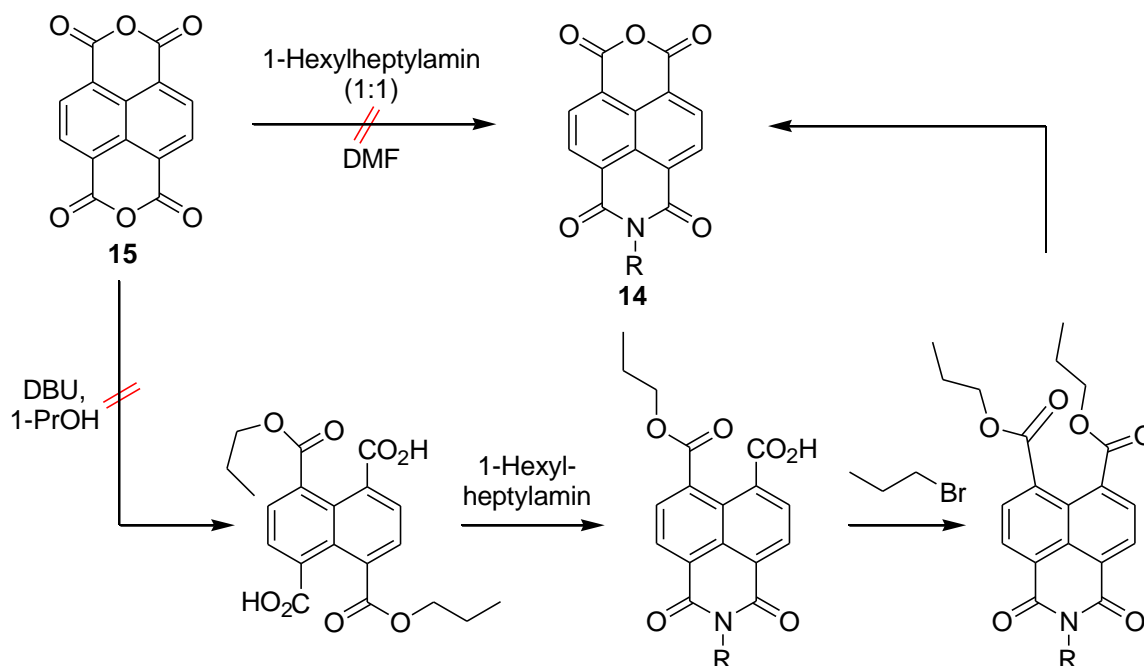


Abbildung 16: Syntheschema zur Darstellung von 7-(1-Hexylheptyl)-2-oxa-7-azapyren-1,3,6,8-tetraon **14** (R = 1-Hexylheptyl).⁽³⁶⁾

Die Synthese des Naphthalinderivats **65** als Vorstufe zur auch hier erfolgenden *Sonogashira*-Reaktion gelang schließlich durch eine Eintopfreaktion. Isochromen[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon (**15**) wurde gleichzeitig mit einem Äquivalent 1-Hexylheptylamin und einem Äquivalent 2-Amino-5-iodpyridin umgesetzt. Die Trennung von den symmetrisch substituierten Verbindungen erfolgte durch eine säulenchromatographische Reinigung. Das Produkt **63** wurde in der Ausbeute von 26 % analysenrein isoliert. Die Produktentstehung konnte eindeutig durch das Auftreten der Pyridin- und 1-Hexylheptylsignale im Protonenspektrum nachgewiesen werden. Durch eine *Sonogashira*-Reaktion mit 20 Äquivalenten TMS-Acetylen in THF mit den Katalysatoren $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und CuI und mit Triethylamin und Triphenylphosphin wurde **64** mit 96 % Ausbeute dargestellt. Hier konnte der Strukturnachweis mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie und dem Auftreten der Signale des Alkins bei 31.7 ppm und 32.3 ppm belegt werden. Die anschließende Entfernung der

Trimethylsilylgruppe und Synthese von **65** erfolgte durch Bu_4NF in THF bei Raumtemperatur in wenigen Sekunden mit einer Ausbeute von 55 %. ⁽³³⁾ Das Verschwinden der Trimethylsilylgruppen konnte im ^1H -NMR gut beobachtet werden: die Signale bei 0.29 ppm waren nicht mehr vorhanden, dafür wurde ein Singulett bei 3.33 ppm als Signal für das endständige Alkin-Proton gefunden. In Abbildung 17 ist die Synthese von **65** mit der anschließenden *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit den bromierten E_7 -Derivaten **45** und **51** schematisch dargestellt.

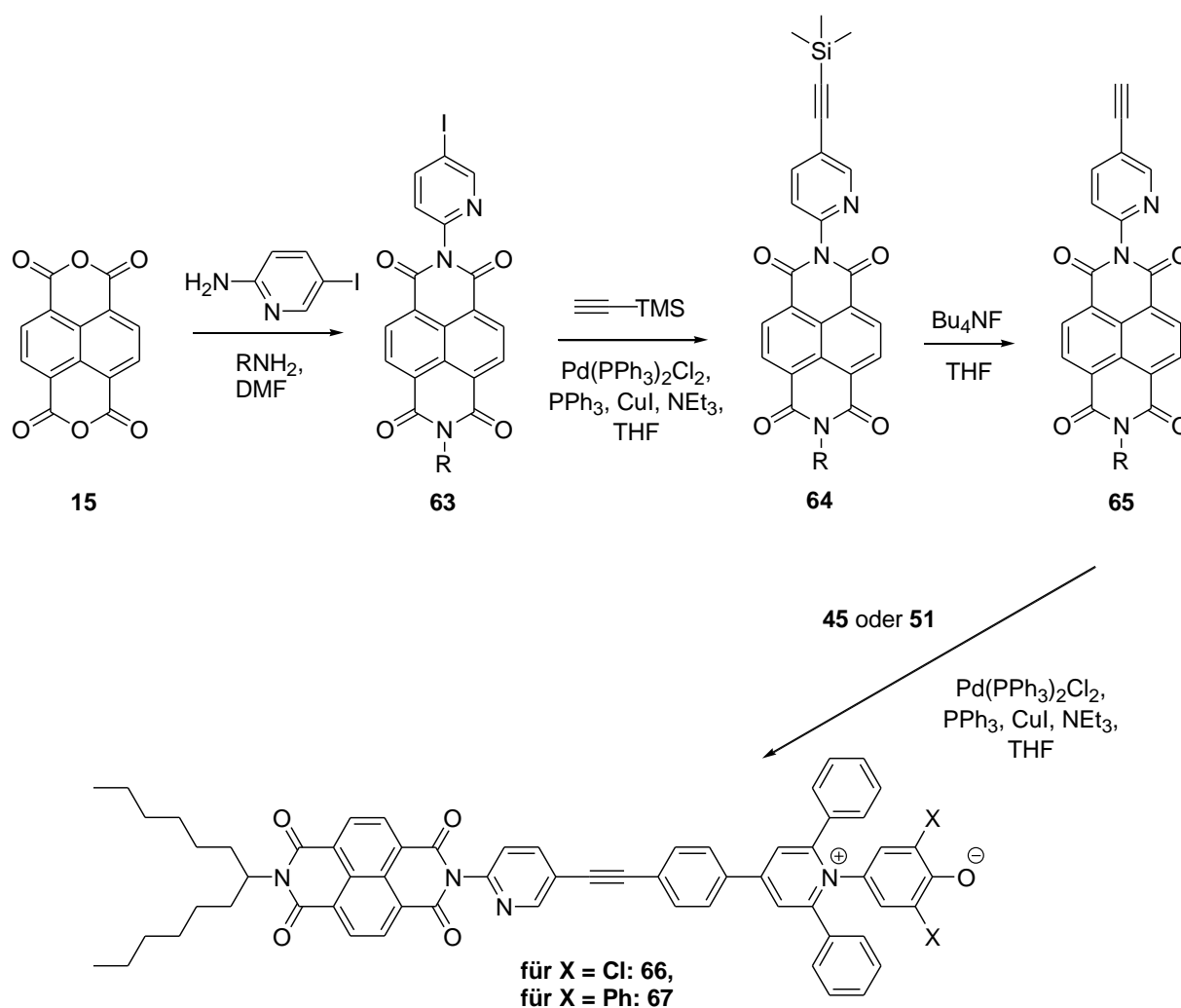


Abbildung 17: Syntheschema zur Darstellung der E_7 -Naphthalin-Derivate **66** ($\text{X} = \text{Cl}$) und **67** ($\text{X} = \text{Phenyl}$); ($\text{R} = 1\text{-Hexylheptyl}$). ^(33; 26; 25; 27)

Die metallorganische Kupplung zu den Bichromophoren **66** und **67** erfolgte zwischen Verbindung **65** und 1.5 Äquivalenten der korrespondierenden bromierten E_7 -Derivate **45** und **51** in THF. ⁽³³⁾ Wie bei allen vorausgegangenen *Sonogashira*-Kreuzkupplungen wurden auch

hier jeweils Triphenylphosphin, Triethylamin als Co-Solvent und CuI und Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Katalysatoren zugesetzt.

Die Aufreinigung auch dieser Referenzfarbstoffklasse erwies sich ebenfalls als schwierig. Eine säulenchromatographischen Reinigung ergab keine nennenswerten Verbesserungen. Auch hier gelang es für Farbstoff **67** nicht das Betain-Edukt vollständig zu entfernen. Die Ausbeuten lagen sowohl für Farbstoff **67** als auch für Farbstoff **66** bei etwa 10 %. Der Strukturbeleg für das Produkt erfolgte mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie.

3.1.2 Spektroskopische Untersuchung der *E_T*-Perylen-Bichromophore

Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aller *E_T*-Perylen-Bichromophore wurden zunächst in zwölf Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ausgemessen. Außerdem erfolgte jeweils die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute, indem die Peryleneinheit bei der mittleren Absorptionsbande (ca. 490 nm, je nach Lösungsmittel um wenige Nanometer hypso- bzw. bathochrom verschoben) angeregt wurde. Dabei wurde jeder Bichromophor in jedem Lösungsmittel einmal in seiner protonierten Form und einmal in seiner deprotonierten Form ausgemessen. Um zu gewährleisten, dass die *E_T*-Einheiten bei den Messungen in deprotonierter Form vorlagen, wurde in jede Messlösung ein Tropfen DBU gegeben.

Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten der deprotonierten Farbstoffe fiel zuerst auf, dass alle Bichromophore in den meisten Lösungsmitteln relativ niedrige Quantenausbeuten aufwiesen. So zeigte kein Farbstoff in irgendeinem Lösungsmittel die für Perylenfarbstoffe typischen Quantenausbeuten von nahezu 100 %. Außerdem fiel auf, dass die Bichromophore, die durch eine CH₂-Einheit entkoppelt worden waren, insgesamt etwas niedrigere Quantenausbeuten aufzeigten, als die Farbstoffe, die einen Pyridiniumspacer trugen. Für alle Farbstoffe konnten aber gleiche Tendenzen in der Stärke der Fluoreszenz, abhängig vom Lösungsmittel, beobachtet werden. So wurden für 1,4-Dioxan die höchsten Quantenausbeuten bestimmt, welche zwischen 66 % für **54** und 84 % für **58** lagen. Dichlormethan zeigte für alle Farbstoffe Quantenausbeuten um die 40 %, genauso wie Chloroform für die Bichromophore mit Pyridinspacer. Für die Chromophore mit CH₂-Acetylenspacer wurden dagegen etwas niedrigere Quantenausbeuten von rund 30 %

bestimmt. In Acetonitril wiesen alle Farbstoffe, mit Ausnahme von **57** und **58**, Quantenausbeuten von rund 20 % auf. Farbstoff **57** ließ sich nicht in Acetonitril lösen, der Bichromophor **58** wies eine erstaunlich hohe Quantenausbeute von 46 % auf. Die polar protischen Lösungsmittel Methanol, Ethanol und 1-Butanol zeigten für alle Farbstoffe Fluoreszenzquantenausbeuten von unter 10 %, mit Ausnahme der Farbstoffe **53** und **58** sogar nur Quantenausbeuten von rund 5 %. Auffallend niedrige Quantenausbeuten wurden auch für DMSO gemessen, die ebenfalls für alle Farbstoffe um die 5 % liegen. Für die polar aprotischen Solventien DMF und Aceton ist auffällig, dass die $E_T(1)$ - und die $E_T(33)$ -Derivate, sowohl für Farbstoffe mit Pyridin- wie auch mit CH_2 -Acetylenspacer, zwischen 20 und 30 % fluoreszieren. Die beiden entsprechenden $E_T(30)$ -Verbindungen fluoreszieren dagegen nur noch mit ca. 5 % Ausbeute. Auch für THF liegt ein ähnlicher Fall vor. Die beiden $E_T(1)$ -Perylen-Derivate **53** und **57** sind zwar nicht löslich in THF, aber die $E_T(33)$ -Verbindungen **54** und **58** zeigen Fluoreszenzquantenausbeuten um 15 %, wohingegen die analogen $E_T(30)$ -Bichromophore um 10 % niedrigere Quantenausbeuten haben. In Toluol war keines der synthetisierten Derivate in deprotonierter Form löslich. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind zusammengefasst in Tabelle 1.

Lösungs- mittel	53 + DBU Φ [%]	54 + DBU Φ [%]	55 + DBU Φ [%]	57 + DBU Φ [%]	58 + DBU Φ [%]	59 + DBU Φ [%]
MeOH	15	8	6	5	Ø	6
EtOH	9	8	4	2	9	5
1-BuOH	10	8	5	3	11	4
Acetonitril	-	20	13	Ø	46	17
DMSO	8	4	2	10	2	1
DMF	17	22	7	27	17	5
Aceton	40	17	Ø	Ø	19	4
CH ₂ Cl ₂	44	41	34	45	43	40
CHCl ₃	28	38	25	45	42	46
THF	Ø	14	6	Ø	14	6
1,4-Dioxan	75	66	74	75	84	82
Toluol	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø

Tabelle 1: Fluoreszenzquantenausbeuten [%] der synthetisierten E_T -Perylenverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die E_T -Einheiten liegen hier in deprotonierter Form vor. Ø = keine Löslichkeit.

Um zu untersuchen durch welchen Effekt die Fluoreszenzquantenausbeuten der deprotonierten E_T -Perylen-Bichromophore so niedrig sind, bzw. so stark abhängig vom Lösungsmittel, wurden alle Farbstoff-Derivate auch in ihrer protonierten Form ausgemessen. Um wiederum zu garantieren, dass die E_T -Einheit in protonierter Form in Lösung vorliegt, wurden die Messlösungen jeweils mit einem Tropfen TFA angesäuert. In Tabelle 2 sind die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten zusammengefasst.

Lösungs- mittel	53 + TFA Φ [%]	54 + TFA Φ [%]	55 + TFA Φ [%]	57 + TFA Φ [%]	58 + TFA Φ [%]	59 + TFA Φ [%]
MeOH	100	100	100	100	100	93
EtOH	100	94	98	100	100	95
1-BuOH	90	94	100	99	100	92
Acetonitril	100	100	100	100	100	98
DMSO	18	19	18	21	20	32

DMF	79	90	95	91	100	94
Aceton	100	100	100	100	100	100
CH ₂ Cl ₂	82	98	95	87	95	87
CHCl ₃	82	95	81	88	96	99
THF	91	95	97	82	97	100
1,4-Dioxan	94	94	94	96	91	100
Toluol	67	79	78	72	75	70

Tabelle 2: Fluoreszenzquantenausbeuten [%] der synthetisierten E_T -Perylen-Bichromophore in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Bichromophore lagen bei der Messung in ihrer protonierten Form vor.

Wie Tabelle 2 zeigt, liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten der protonierten E_T -Perylen-Bichromophore für fast alle Lösungsmittel zwischen 90 und 100 %. Eine extreme Ausnahme ist DMSO, in dem die Bichromophore nur zu etwa 20 % fluoreszieren. Dies kann damit erklärt werden, dass SET-Prozesse von den Lösungsmittelmolekülen auf die Peryleneinheit stattfinden. Die zweite Ausnahme ist Toluol, in dem die protonierten Farbstoffderivate eine Quantenausbeute zwischen 70 und 80 % zeigen. Auch für CHCl₃ und CH₂Cl₂ wurden für Verbindung **53** für Perylenderivate eher niedrige 82 % Quantenausbeute bestimmt. Diese etwas erniedrigten Quantenausbeuten ergeben sich wahrscheinlich aus Aggregationseffekten.

Zur Bestimmung der Lage der solvatochromen Absorptionsbande des E_T -Farbstoffanteils in den Bichromophoren und damit auch zur Bestimmung des Überlappungsintegrals J wurden die Referenzfarbstoffe **60**, **66** und **67** in verschiedenen Lösungsmitteln ausgemessen. Eine Auflistung der sich aus diesen Messungen ergebenden Absorptionswellenlängen ist in Tabelle 3 gegeben.

Lösungsmittel	λ_{\max} [nm] 62	λ_{\max} [nm] 66	λ_{\max} [nm] 67
MeOH	448	458	523
EtOH	471	487	571
1-BuOH	497	505	594
Acetonitril	532	542	652
DMSO	541	544	669

DMF	562	572	694
Aceton	574	587	707
CH ₂ Cl ₂	592	601	734
CHCl ₃	599	623	752
THF	Ø	680	800
1,4-Dioxan	Ø	711	846
Toluol	Ø	Ø	Ø

Tabelle 3: λ_{max} [nm] der solvatochromen Absorptionsbande der E_T -Naphthalin-Referenzfarbstoffe **62**, **66** und **67** in verschiedenen Lösungsmitteln. Ø = nicht löslich.

In Abbildung 18 (oben) ist die Überlagerung des UV/Vis-Spektrums des $E_T(33)$ -Perylen-Bichromophors **54** (in der protonierten Form in CHCl₃), welcher die CH₂-Alkyleinheit trägt, mit den UV/Vis-Spektren seines Referenzfarbstoffs **62** in verschiedenen Lösungsmitteln zu sehen. Im unteren abgebildeten Spektrum sind die UV/Vis-Spektren des $E_T(33)$ -Perylenbichromophors mit Pyridinspacer (protoniert in CHCl₃) und die Spektren seines Referenzfarbstoffs **66** in verschiedenen Lösungsmitteln abgebildet.

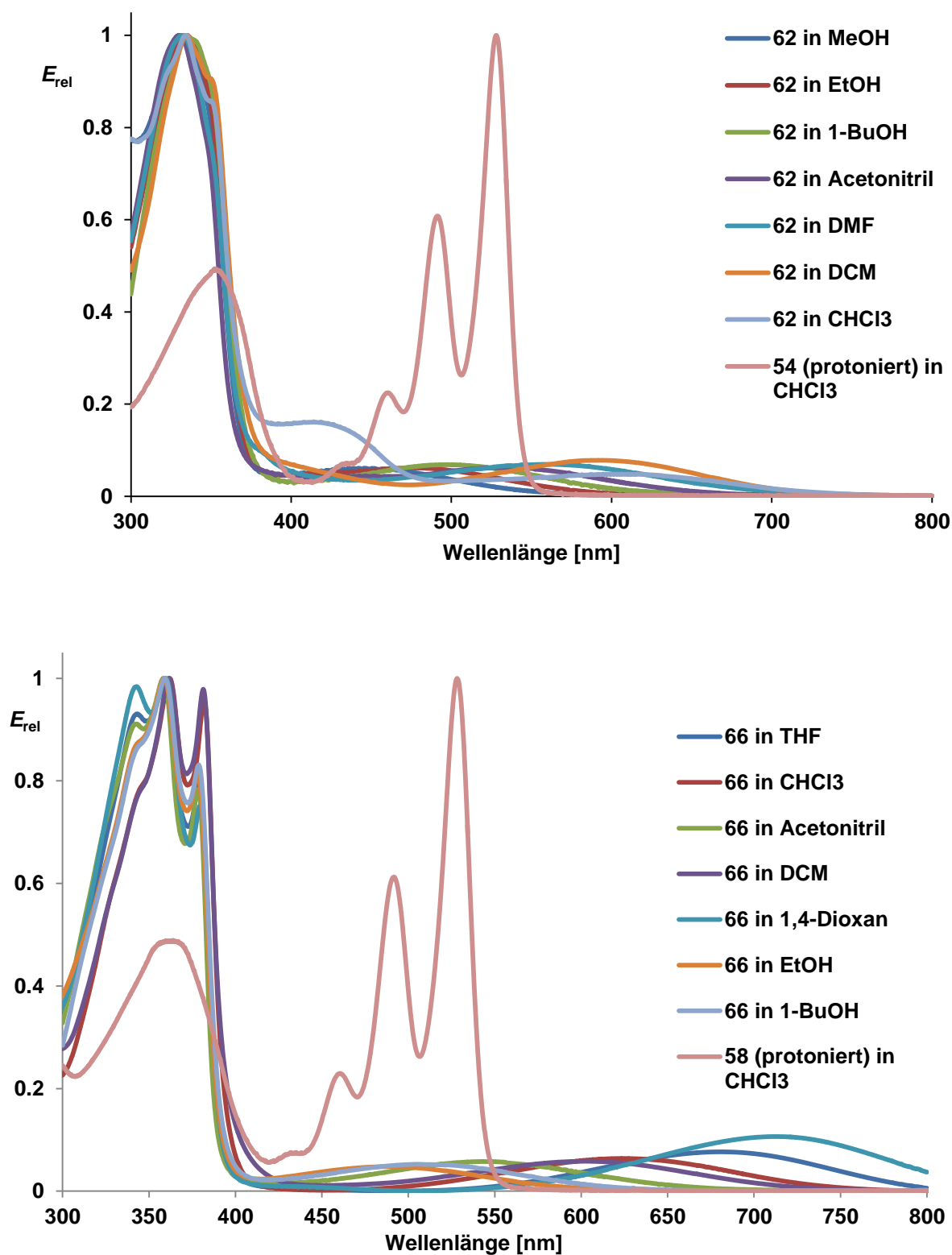


Abbildung 18: Oben: UV/Vis-Spektren des E_T -Perylen-Bichromophors 54 (protoniert in $CHCl_3$) und seines Referenzfarbstoffs 62 in verschiedenen Lösungsmitteln. Unten: UV/Vis-Spektrum des E_T -Perylen-Bichromophors 58 (protonierte Form in $CHCl_3$) und die UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs 66 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Für beide Farbstoffe **54** und **58** findet eine fast vollständige Überlagerung der solvatochromen Absorptionsbande der E_T -Einheit mit der Absorptionsbande der Perylenstruktur in den Lösungsmitteln Methanol, Ethanol und 1-Butanol statt. Da für diese Lösungsmittel Fluoreszenzquantenausbeuten von nur wenigen Prozent bestimmt wurden, weist dies auf einen eventuell vollständigen strahlungslosen Energietransfer von der Peryleneinheit auf die E_T -Struktur hin. Auch das Ansteigen der Fluoreszenzquantenausbeute in Acetonitril und DMF auf etwa 20 % und in DCM und CHCl_3 auf etwa 40 % lassen sich mit dem kleiner werdenden Überlappungsintegral zwischen den beiden Bestandteilen des Bichromophors erklären. Allerdings würde man eine deutliche Zunahme der Quantenausbeute in THF und eine Quantenausbeute von fast 100 % in 1,4-Dioxan erwarten, da in diesen beiden Lösungsmitteln die Überlappung der Absorptionsbanden gegen 0 gehen sollte (wegen der Unlöslichkeit von **62** in diesen Lösungsmitteln konnte die genaue Absorptionswellenlänge nicht bestimmt werden, für den vergleichbaren Farbstoff **66** lässt sich aber keine Überlappung mehr beobachten). Stattdessen wurden für THF extrem niedrige Quantenausbeuten von jeweils 14 % bestimmt.

Vergleicht man die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten des $E_T(30)$ -Perylen-Bichromophors **59** mit den für seinen Referenzfarbstoff **67** bestimmten UV/Vis-Spektren (siehe Abbildung 19) würde man allgemein viel höhere Quantenausbeuten erwarten als für **54** und **58**, da für alle Lösungsmittel das Überlappungsintegral viel kleiner ist als zwischen dem Bichromophor **54** bzw. **58** und ihren jeweiligen Referenzfarbstoffen **62** und **66**. So würde man nur noch für Methanol, Ethanol und 1-Butanol eine nennenswerte Auslöschung der Fluoreszenz erwarten, die aber auf jeden Fall höher liegen müsste als die gemessenen 5 %. Für den Rest der Lösungsmittel würde man Quantenausbeuten von annähernd 100 % erwarten, da hier kaum mehr Überlappung zwischen den Absorptionsbanden der beiden Farbstoffeinheiten vorliegt. Stattdessen wurden auch hier Fluoreszenzquantenausbeuten vergleichbar niedrig mit denen der Bichromophore **54** und **58** bestimmt.

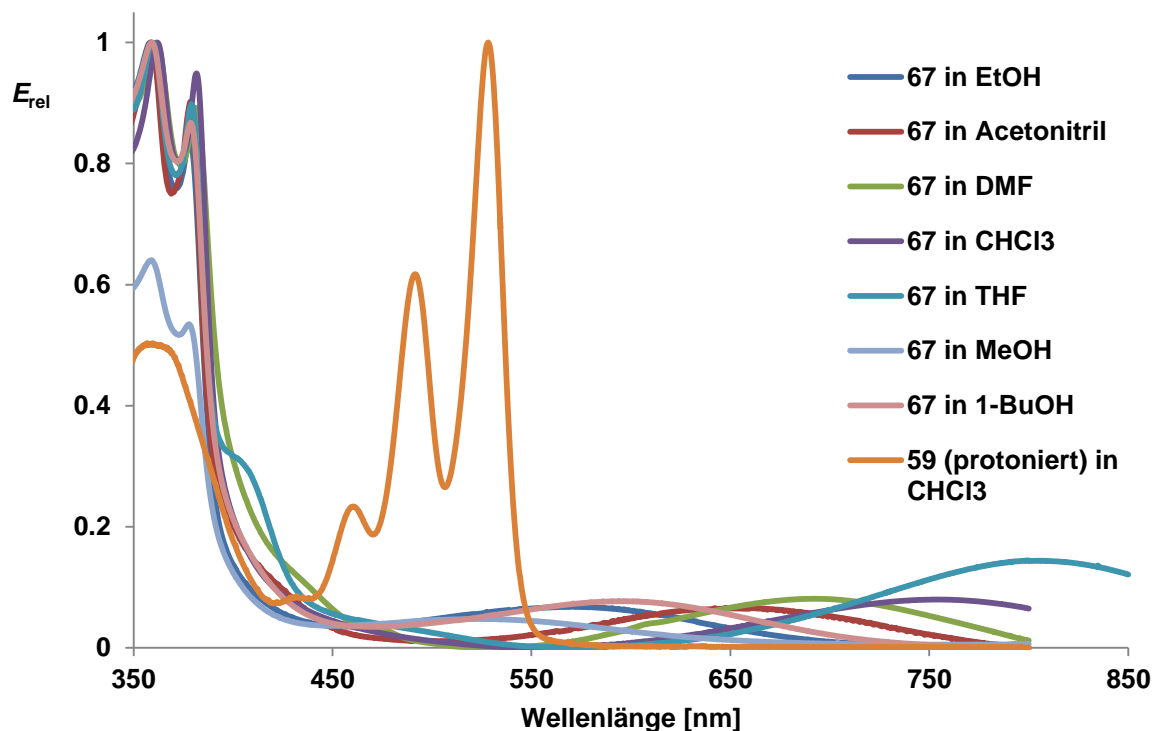


Abbildung 19: UV/Vis-Spektrum des E_T -Perylen-Bichromophors **59** (protoniert in CHCl_3) im Vergleich mit den UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs **67** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Da für alle E_T -Perylen-Bichromophore, unabhängig von der Art der E_T -Einheit, sowie der dadurch unterschiedlich verschobenen Absorptionsbande λ_{max} in gleichen Solventien, tendenziell die gleichen Fluoreszenzquantenausbeuten für diverse Lösungsmittel bestimmt wurden, wird davon ausgegangen, dass die Auslöschung der Fluoreszenz der Peryleneinheit nicht, oder kaum auf einen Energietransfer der Anregungsenergie auf die E_T -Struktur zurückzuführen ist. Wegen des beobachteten starken Unterschieds des Fluoreszenzverhaltens der protonierten und der deprotonierten E_T -Perylen-Bichromophore, wird vermutet, dass trotz der Entkopplung der beiden Farbstoffeinheiten SET-Prozesse stattfinden. Die Stärke dieser SETs ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Art der E_T -Struktur. So finden vermutlich in den ausgemessenen polar protischen Lösungsmitteln Methanol, Ethanol und 1-Butanol sehr starke Single-Electron-Transfers statt, wohingegen 1,4-Dioxan diese eher zu verhindern scheint. In den polar aprotischen Lösungsmitteln DMF, Acetonitril und Aceton finden SETs scheinbar verstärkt in den $E_T(30)$ -Perylen-Bichromophoren **55** und **59** statt, die $E_T(1)$ - und $E_T(33)$ -Derivate scheinen dagegen weniger stark SETs zu begünstigen. Ähnliches kann man für THF beobachten. Die unpolar aprotischen Solventien CH_2Cl_2 und CHCl_3 liegen im Mittelfeld.

3.2 Synthese und UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von E_T -Bichromophoren

Solvenseffekte spielen in vielen Bereichen der Naturwissenschaften eine herausragende Rolle. So ist nicht nur fast jeder organische Chemiker jeden Tag mit Reaktionen in Lösung konfrontiert. Auch in der Biologie ist eine genaue Kenntnis des Solvatationsvorgangs zum Verstehen biologischer Prozesse von größter Wichtigkeit. Letztendlich spielen Solvenseffekte auch für neuere technische Entwicklungen, z. B. im Bereich der Gewinnung und Speicherung von Solarenergie, eine große Rolle. Dort wäre es wichtig, ein möglichst genaues Wissen über die Bewegung der erzeugten elektrischen Ladungen sowie die Beeinflussungsmöglichkeiten auf diese Bewegung zur Effizienzsteigerung des Energietransports zu erhalten.

Das heute vorhandene Wissen über die Solvation von Molekülen basiert vor allem auf Arbeiten von *Debye*, *Hückel*, *Clausius-Mossotti* und *Onsager*. 1912 stellte *P. Debye* ⁽³⁷⁾ als erster eine Theorie zur Beschreibung des Verhaltens von Dipolen in Lösung auf, bei der er folgende Näherungen annahm: der Dipol befindet sich in einer sphärischen Höhle aus Solvensmolekülen, die ein Kontinuum darstellen. Der Dipol selbst liegt auf einen Punkt reduziert und nicht polarisierbar vor, d. h. eine Fluktuation von Elektronen innerhalb des Dipols ist nicht berücksichtigt. Mit der *Debye-Gleichung* wird ein Zusammenhang zwischen der messbaren Größe Permittivität ϵ und den mikroskopischen Größen μ (permanentes Dipolmoment) und α (elektrische Polarisierbarkeit) hergestellt (siehe Gleichung (2))

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

P_m : molare Polarisation; ϵ_r : Permittivitätszahl; M : molare Masse; ρ : Dichte;

N_A : Avogadrokonstante; α : Polarisierbarkeit; μ : permanentes Dipolmoment; k : Boltzmann-Konstante;

T : Temperatur.

Mit der *Debye-Theorie* werden nur Moleküle mit permanentem Dipolmoment berücksichtigt. Zur Verbesserung dieser Theorie stellten die Physiker *R. Clausius* und *O. Mossotti* eine

Beziehung zwischen der makroskopisch messbaren Größe der Permittivitätszahl ϵ_r und der mikroskopischen Größe der Polarisierbarkeit α auf (siehe Gleichung (3)):

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad (3)$$

P_m : molare Polarisation; ϵ_r : Permittivitätszahl; M : molare Masse; ρ : Dichte;

N_A : Avogadrokonstante; α : Polarisierbarkeit.

Diese Beziehung gilt für Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, sondern deren Dipol in Lösung durch die Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen induziert wird.

L. Onsager ⁽³⁸⁾ verfeinerte die *Debye-Theorie* 1936 noch weiter, indem er annahm, dass die Dipole eine fluktuierende Elektronendichte besitzen, also polarisierbar sind. Aber auch bei dieser Theorie befindet sich das gelöste Molekül weiterhin in einer Höhle aus Lösungsmittelmolekülen, die ein dielektrisches Kontinuum darstellen.

1982 stellte *W. Liptay* seine allgemeine Theorie der Dipolschwärme ⁽³⁹⁾ zur Beschreibung der Wechselwirkungen gelöster Moleküle mit dem Lösungsmittel auf, welche heute meist zur Betrachtung von Lösungen herangezogen wird. *W. Liptay* geht davon aus, dass die Solvensmoleküle eine Ordnung aufweisen, welche durch das Einbringen des gelösten Moleküls gestört wird. Das gelöste Molekül wird in eine Höhle aus Lösungsmittelmolekülen eingebettet, diese kann, abhängig von Molekülform und –charakter des Solvats, sphärische oder ellipsoide Ausmaße annehmen. Das gelöste Molekül ist polarisierbar. Zwischen dem gelösten Molekül und den es direkt umgebenden Solvensmolekülen entsteht ein sogenannter Solvatkomplex, dessen Stabilität abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Solvens- und Fremdmolekül ist. Dieser Solvatkomplex zwingt wiederum die ihn direkt umgebenden Lösungsmittelmoleküle sich nach ihm anzuordnen, so dass wiederum eine neue Solvathülle entsteht usw. Auf diesem Weg entstehen Wolken von Solvensmolekülen, deren Anordnung nicht mehr hauptsächlich durch die Wechselwirkungen mit anderen Solvensmolekülen, sondern durch die Wechselwirkung mit dem Solvat bestimmt werden (siehe Abbildung 20).

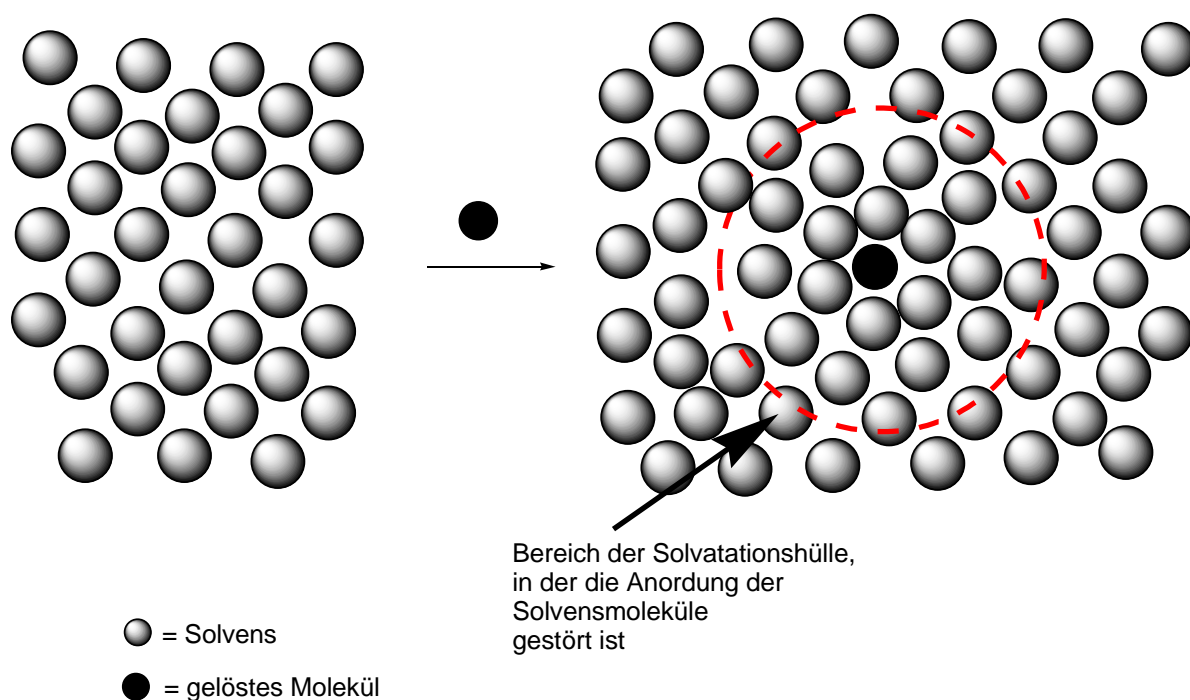


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Störung der Solvatmoleküle (Momentaufnahme) nach der Theorie von W. Liptay.

Aus der *Liptay'schen* Theorie der Dipolschwärme ergibt sich die Frage wie weit die Störungen und somit die aus der Ordnung gebrachten Solvensschichten um das gelöste Molekül in das Volumen der flüssigen Phase hineinreichen. Eine neuere Arbeit von A. *Benderskii et al.*⁽⁴⁰⁾ über die Untersuchung der Grenzfläche zwischen flüssigem Wasser und seiner Gasphase beschäftigt sich mit einer vergleichbaren Fragestellung. Man kann zwischen einer Flüssig-Gas-Grenzschicht und der Solvensschicht um ein gelöstes Molekül in der Hinsicht eine Parallele ziehen, da es sich in beiden Fällen um die Störung der Solvensordnung handelt. A. *Benderskii* kam zu dem überraschenden Ergebnis, dass die Grenzschicht nur etwa 3 Å, also eine Lage an Wassermolekülen, beträgt. Es sollte in diesem Teil der Arbeit untersucht werden, inwieweit gelöste Moleküle die Ordnung der flüssigen Phase stören, bzw. sollte eine Abschätzung der Stärke der Solvenshüllen ermöglicht werden.

Zu diesem Zweck wurden Bichromophore synthetisiert, die zwei *anti*-kollineare, sich gegenseitig kompensierende Dipole vereinigen. Diese Moleküle basieren auf dem von K. *Dimroth* und C. *Reichardt*⁽¹⁶⁾ entwickelten, bereits in der Einleitung vorgestellten Pyridiniumphenolatbetain **1**, welches die Basis für die $E_T(30)$ -Polaritätsskala darstellt, und dem unter 3.1.1 besprochenen und von *Wolfbeis et al.*⁽¹⁹⁾ entwickelten Betain **7**, die Basis für die $E_T(33)$ -Polaritätsskala. Wegen ihrer stark negativen Solvatochromie können mit beiden

E_T -Farbstoffen auch sehr kleine Solvenseffekte mit großer Genauigkeit detektiert werden. Die Anregungsenergien E_T für die jeweiligen Polaritätsskalen werden nach folgender Formel berechnet (siehe Gleichung (4)):

$$E_T [\text{kcal/mol}] = hc\nu_{\text{max}}N_A = 2.8591 \cdot 10^{-3} \nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 28590 [\text{nm} \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] / \lambda_{\text{max}} \quad (4)$$

h : Planksches Wirkungsquantum; c : Lichtgeschwindigkeit;

N_A : Avogadrokonstante; ν_{max} : Wellenzahl der am stärksten bathochrom verschobenen

Absorptionsbande; λ_{max} : Wellenlänge der am stärksten bathochrom verschobenen Absorptionsbande

Es sollten einerseits Bichromophore, im Folgenden auch als Dyads bezeichnet, mit direkt gekoppelten E_T -Einheiten dargestellt werden, andererseits E_T -Dyads, bei denen die beiden Chromophoreinheiten durch starre aliphatische Spacer voneinander getrennt sind. Dadurch sollten Wechselwirkungen zwischen den beiden Dipolmomenten über das aromatische π -System ausgeschlossen werden. Wegen ihrer relativ hohen chemischen und thermischen Stabilität und ihres starren Charakters wurden als Spacereinheiten Diamantan und Bicyclo[2.2.2]octan ausgewählt.

3.2.1 Synthese der E_T -Bichromophore

3.2.1.1 Synthese der direkt gekoppelten E_T -Bichromophore

Die Synthese der E_T -Bichromophore, die keine Spacereinheiten zwischen den einzelnen chromophoren Systemen enthalten, erfolgte aus den jeweiligen bromierten Verbindungen der Monochromophore. Auch hier wurde wiederum eine metallorganische Reaktion zur Verknüpfung der Monochromophore gewählt. Eine milde und einfache Syntheseroute zur direkten Verknüpfung zweier Aryleinheiten über deren Halogenide wurde 1975 von

R. Norman entwickelt. Die Verknüpfung erfolgt hier durch $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Katalyse und kann sowohl für Aryliodide, wie auch –bromide verwendet werden.⁽⁴¹⁾ Eine zusätzliche Erhöhung der Reaktivität bei dieser Umsetzung kann, wie *M. Lemaire* und *J. Hassan* 2001 darlegten, durch Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid erreicht werden.⁽⁴²⁾ Das Tetrabutylammoniumbromid ermöglicht eine schnellere und effektivere Regeneration der Katalysatorspezies sowie die Verhinderung der Desaktivierung des Palladiums durch Clusterbildung, indem das katalytisch wirkende Palladium in Form von Nanopartikeln stabilisiert wird.

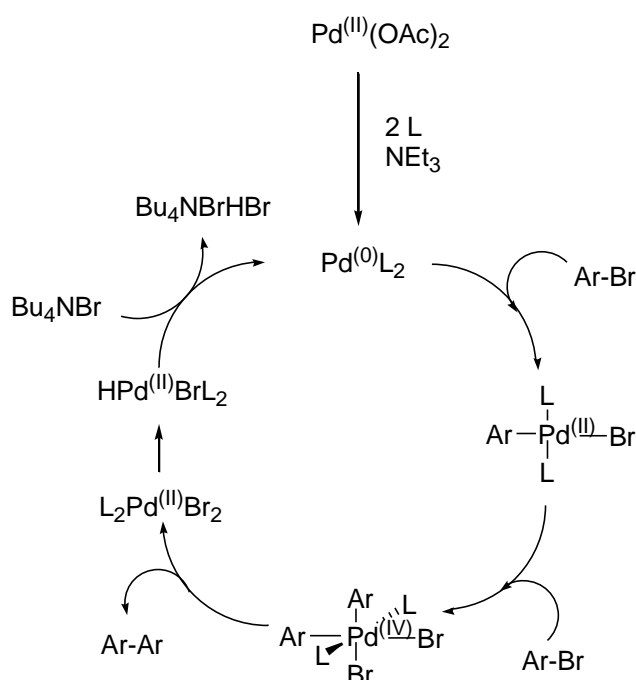


Abbildung 21: postulierter Katalysatorzyklus für die Pd-katalysierte Verknüpfung zweier Arylhalogenide nach *M. Lemaire* und *J. Hassan*.⁽⁴²⁾

Ein durch mechanistische Studien belegter Ablauf der Katalysatorkaskade für die oben beschriebene Pd-katalysierte Verknüpfung zweier Arylhalogenide ist bis dato nicht bekannt. *Lemaire et al.* postulieren aber den in Abbildung 21 dargestellten Mechanismus. Nach diesem wird das $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in einem ersten Schritt relativ schnell zu $\text{Pd}^{(0)}\text{L}_2$ reduziert. Durch eine zweifache oxidative Addition wird das Arylhalogenid zweimal an den Palladiumkomplex addiert, es entsteht eine $\text{Pd}^{(\text{IV})}$ -Spezies. Durch reductive Eliminierung wird die gewünschte Biarylverbindung freigesetzt, der jetzt vorliegende $\text{L}_2\text{Pd}^{(\text{II})}\text{X}_2$ -Komplex wird durch das

Lösungsmittel und die in der Reaktion vorliegende Base wieder in die Ausgangsverbindung $\text{Pd}^{(0)}\text{L}_2$ überführt. ⁽⁴²⁾

In einem ersten Schritt wurden die bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Verbindungen **45** und **51** (Darstellung siehe Abbildung 11) in einer Palladium-katalysierten Reaktion zu ihren korrespondierenden Bichromophoren umgesetzt. Neben katalytischen Mengen an $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ wurden jeweils 0.3 Äquivalente Tetrabutylammoniumbromid und Triethylamin als Base zugesetzt. Bei 120 °C in absol. Toluol erfolgte die Synthese innerhalb von 20 Stunden. ⁽⁴²⁾ Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie zu den analysenreinen Produkten **68** und **69**. **68** ließ sich mit einer Ausbeute von 36 % analysenrein in deprotonierter Form mit, laut Elementaranalyse, vier Kristallwassermolekülen pro Dyad-Molekül isolieren. Der $E_T(33)$ -Farbstoff **7** enthält, ebenso wie die meisten anderen E_T -Farbstoffe, bekanntermaßen ebenfalls Kristallwasser. Die Synthese von **69** gelang dagegen mit 20 % Ausbeute, der Bichromophor lag in protonierter Form vor. Die Identität beider Bichromophore wurde über Hochauflösungsmassenspektrometrie belegt. In Abbildung 22 ist der Syntheseweg schematisch dargestellt.

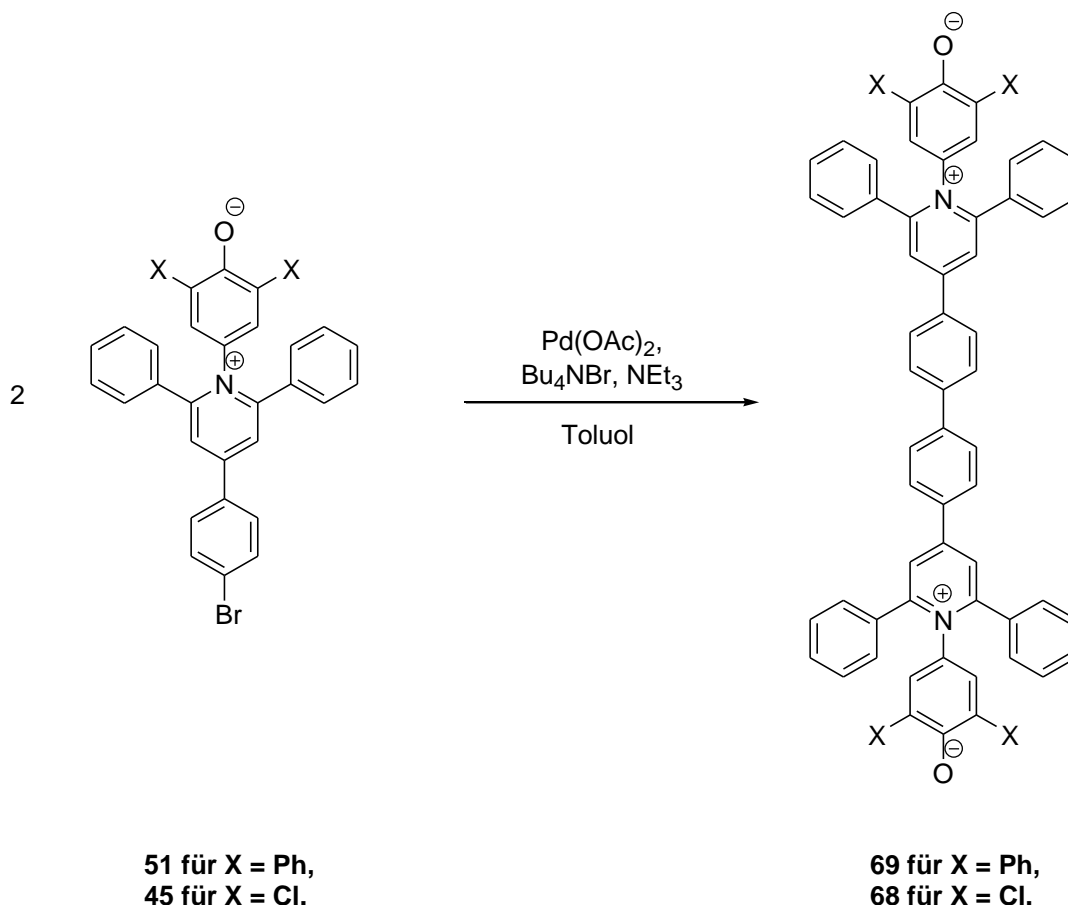


Abbildung 22: Syntheschema der E_T -Dyads 68 (X = Cl) und 69 (X = Phenyl). ^(41; 42)

Da bei dem E_T -Bichromophor **68** in unpolaren Lösungsmitteln Schwierigkeiten mit der Löslichkeit auftraten und somit keine Bestimmung der E_T -Werte in diesen Lösungsmitteln gelang, wurde ein weiteres symmetrisches E_T -Dyad entwickelt. Zur Erhöhung des hydrophoben Charakters des $E_T(33)$ -Bichromophors wurden an den vier freien Phenylgruppen *tert*-Butyleinheiten in *para*-Position angebracht. Die Synthese erfolgte analog zu der des $E_T(33)$ -Bichromophors:

Mithilfe des wasserziehenden Reagenzes POCl_3 wurde 4-Brombenzaldehyd (**8**) mit zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylacetophenon (**17**) innerhalb von zwei Stunden zu **70** kondensiert. ⁽¹⁶⁾ Das Pyryliumsalz konnte nach dem Aufreinigen nur mit 2 % Ausbeute isoliert werden. Neben dem Verschwinden des Signals für das Aldehyd-Proton konnte im $^1\text{H-NMR}$ sehr schön das Auftreten des aromatischen Pyrylium-Signals bei 8.53 ppm beobachtet werden. Die Einkondensation von 4-Amino-2,5-dichlorphenol erfolgte in siedendem Ethanol mit Zusatz von NaOAc in drei Stunden. ⁽¹⁵⁾ Das lilafarbene Produkt **71** wurde mit 69 % elementaranalysenrein gewonnen. Es enthält ein halbes Kristallwassermolekül pro

Farbstoffmolekül, wie auch der $E_T(33)$ -Farbstoff **7**. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde durch die Umwandlung der Pirylium-Protonen in Pyridinium-Protonen eine Hochfeld-Verschiebung von 8.53 ppm zu 7.98 ppm beobachtet. Außerdem trat ein zusätzliches Singulett bei 6.54 ppm für die Protonen der Phenolat-Struktur auf. Die Kopplung erfolgte wiederum unter $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Katalyse in Toluol unter Zusatz von Triethylamin und Tetrabutylammoniumbromid (gesamter Syntheseweg siehe Abbildung 23).⁽⁴²⁾ Eine Isolierung des elementaranalysenreinen Dyads **72** gelang hier nur mit 7 % Ausbeute. Der Bichromophor enthält laut ^1H -NMR und Elementaranalyse drei Moleküle Kristallwasser pro Molekül Farbstoff. Die Identität von **72** wurde mit Hochauflösungsmassenspektrometrie belegt.

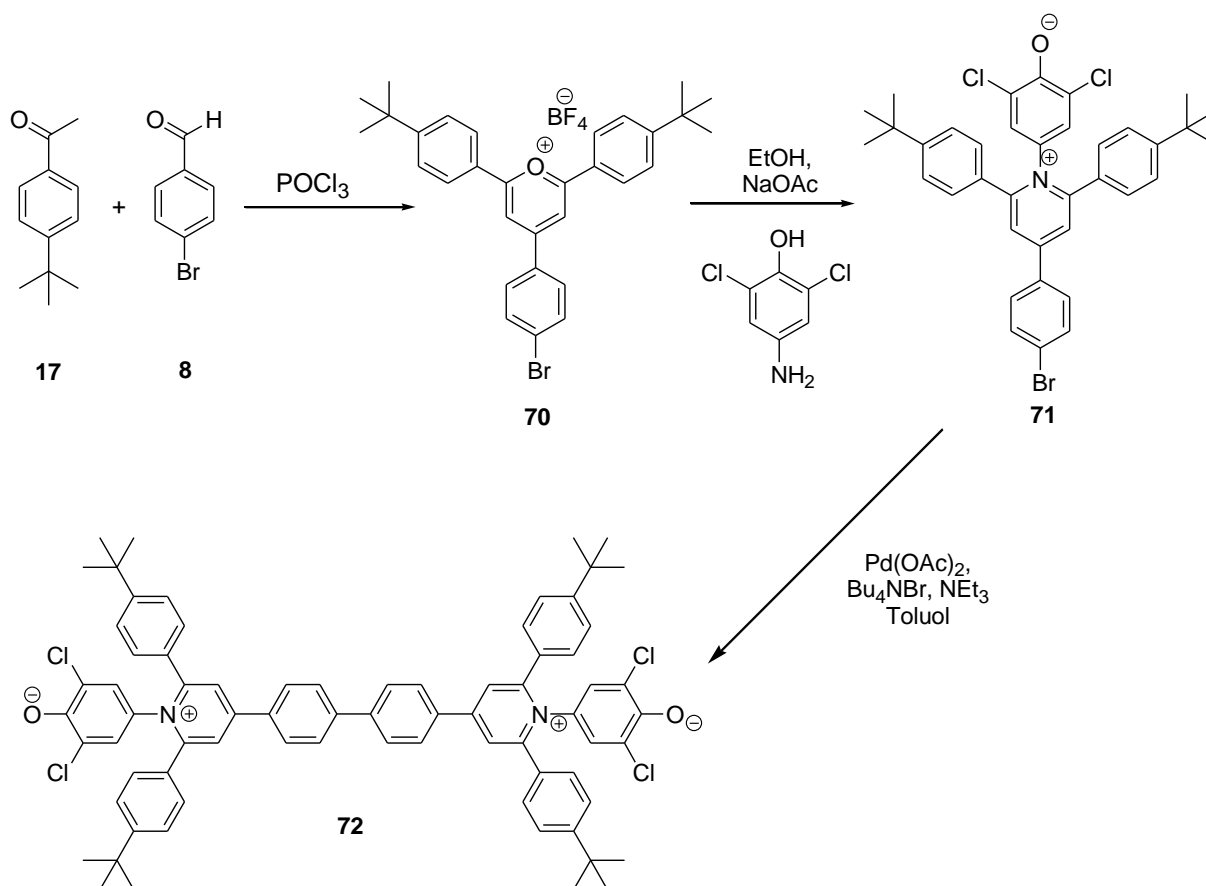


Abbildung 23: Syntheschema zur Darstellung des E_T -Bichromophors **72**.^(16; 15; 42; 41)

Zur Auswertung der UV/Vis-Spektroskopie von **72** wurde der entsprechende Referenzfarbstoff **74** synthetisiert und ebenfalls in verschiedenen Lösungsmitteln ausgemessen, um einen Einfluss der *tert*-Butylgruppen auf das Absorptionsverhalten des E_T -

Bichromophors **72** im Vergleich zu dem $E_T(33)$ -Dyad **68** zu berücksichtigen. Der Syntheseweg ist in Abbildung 24 angegeben.

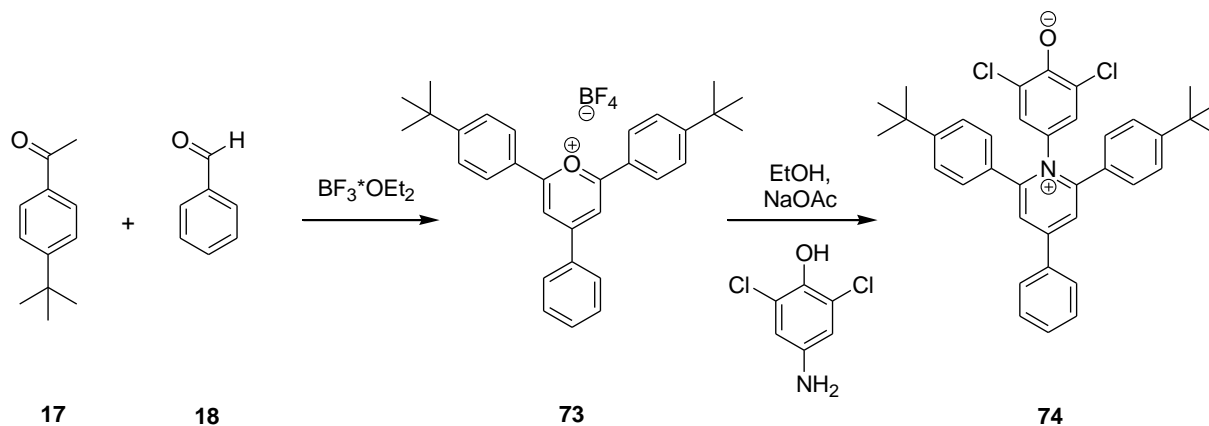


Abbildung 24: Syntheschema zur Darstellung des Referenzfarbstoffs **74** als Vergleichssubstanz zum E_T -Dyad **72**. ^(43; 16)

Das entsprechende Pyryliumsalz, 2,6-Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluoroborat (**73**), wurde aus 4-*tert*-Butylacetophenon (**17**) und Benzaldehyd (**18**) in einer $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -Lösung gewonnen. ⁽⁴³⁾ Auch hier wurde die Produktbildung durch das Auftreten des Singulett für die beiden Pyrylium-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei 8.51 ppm belegt. Die anschließende Kondensationsreaktion mit 4-Amino-2,6-dichlorphenol in Ethanol ergab 4-{2,6-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-4-phenylpyridyl}-2,6-bis-(4-chlorphenyl)phenolat (**74**) mit 23 % Ausbeute elementaranalysenrein. ⁽¹⁶⁾ Der Chromophor enthält laut ^1H -NMR- und Elementaranalytik ein Kristallwassermolekül pro Farbstoffmolekül. Das Signal bei 580.2156 mmu im HRMS-Spektrum (berechneter Wert: 580.2174 mmu) belegte die Entstehung des gewünschten Produktes **74**.

3.2.1.2 Synthese der E_T -Dyads mit starren, aliphatischen Spacereinheiten

Als Spacereinheiten wurden wegen ihres starren Charakters und ihrer relativ hohen Stabilität Bicyclo[2.2.2]octan und Diamantan ausgewählt.

Im ersten Schritt wurde versucht 4,9-Bis(4-ethinylphenyl)diamantan (**76**) über eine *Sonogashira*-Reaktion mit den bromierten Verbindungen des $E_T(30)$ - und $E_T(33)$ -Betains **51** und **45** zu den Verbindungen **19** bzw. **20** zu koppeln (siehe Abbildung 25).

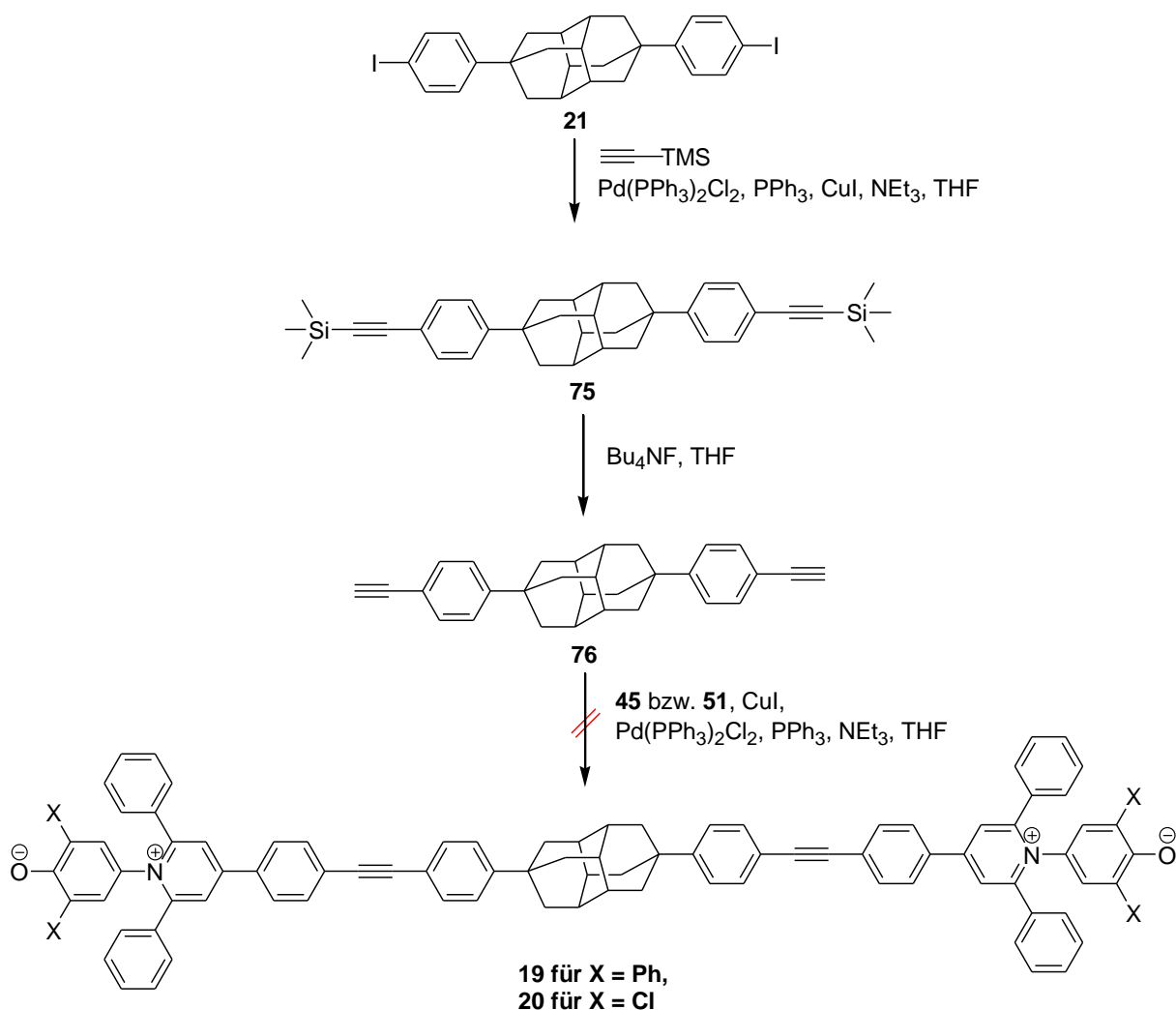


Abbildung 25: Syntheschema der Spacereinheit **76** mit dem anschließenden Versuch einer *Sonogashira*-Reaktion mit den bromierten $E_T(30)$ - und $E_T(33)$ -Verbindungen **51** und **45**. (26; 33; 25; 24; 27)

Verbindung **76** wurde hier aus, freundlicherweise von *C. Dietl* zur Verfügung gestelltem, 4,9-Di-(4-iodphenyl)diamantan (**21**) in Umsetzung mit 40 Äquivalenten TMS-Acetylen unter Cu(I)- und Pd(PPh₃)₂Cl₂-Katalyse zu 4,9-Di-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)diamantan (**75**) und anschließender Entfernung der Silylgruppen mit Bu₄NF-Lösung in guten Ausbeuten synthetisiert.⁽³³⁾ Neben dem Auftreten der ¹H-NMR-Signale bei 3.05 ppm für die zwei Acetylen-Protonen, wurden auch im ¹³C-NMR-Spektrum bei 77.2 ppm und 83.8 ppm die Signale für die Acetyleneinheiten beobachtet. Eine anschließende *Sonogashira*-Reaktion unter den üblichen Standardbedingungen⁽³³⁾ zwischen der Spacereinheit **76** und den bromierten *E_T*-Derivaten **45** und **51** zu den gewünschten Verbindungen **19** und **20** konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Da die Darstellung eines *E_T*-Dyads mit Diamantanspacer über metallorganische Reaktion nicht gelang, wurde ein direkter Aufbau der *E_T*-Einheit an der Diamantanstruktur durchgeführt. Wie in Abbildung 27 schematisiert, wurde hier ebenfalls von 4,9-Di-(4-iodphenyl)diamantan (**21**) ausgegangen. Durch Umsetzung mit CuCN in DMF unter Rückfluss konnte in drei Stunden mit einer aromatischen Substitution 4,9-Di-(4-cyanphenyl)diamantan (**77**) elementaranalysenrein zu 76 % Ausbeute gewonnen werden.⁽⁴⁴⁾ Auch eine Kristallisation mit Kristallstrukturanalyse des Produktes **77** war möglich (siehe Abbildung 26).

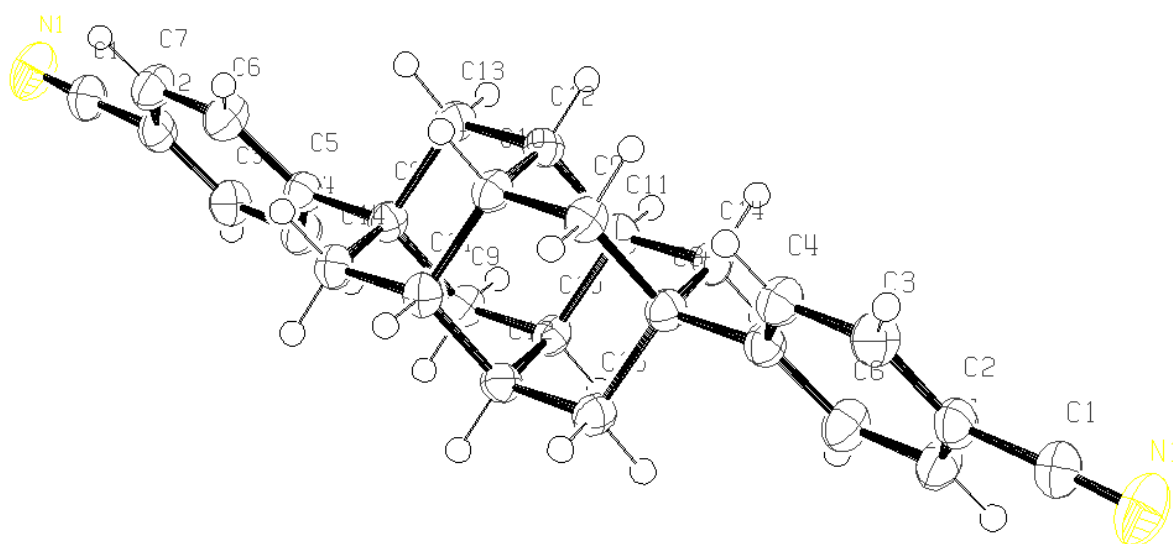


Abbildung 26: Kristallstruktur von 4,9-Di-(4-cyanphenyl)diamantan (**77**).

Eine anschließende Reduktion mit DIBAL-H zu der Dialdehydverbindung **78** ⁽⁴⁴⁾ und Umsetzung mit 60 % wässriger Perchloratlösung führt zu der Vorstufe **79** des gewünschten Produkts **80**, welches durch Einkondensation von 2,6-Diphenyl-4-aminophenol zu 3 % Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden konnte. ⁽¹⁶⁾ Wegen seines möglicherweise explosiven Charakters wurde **79** weder vollständig aufgereinigt noch weiter charakterisiert, ist aber durch die Entstehung der nachfolgenden Stufe **80** belegt. Die Entstehung der Dialdehydverbindung **78** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch durch das Auftreten einer Singulets bei 9.99 ppm für die zwei Aldehyd-Protonen belegt werden. Die Darstellung von **80** wurde mittels Hochauflösungsmassenspektrometrie bewiesen.

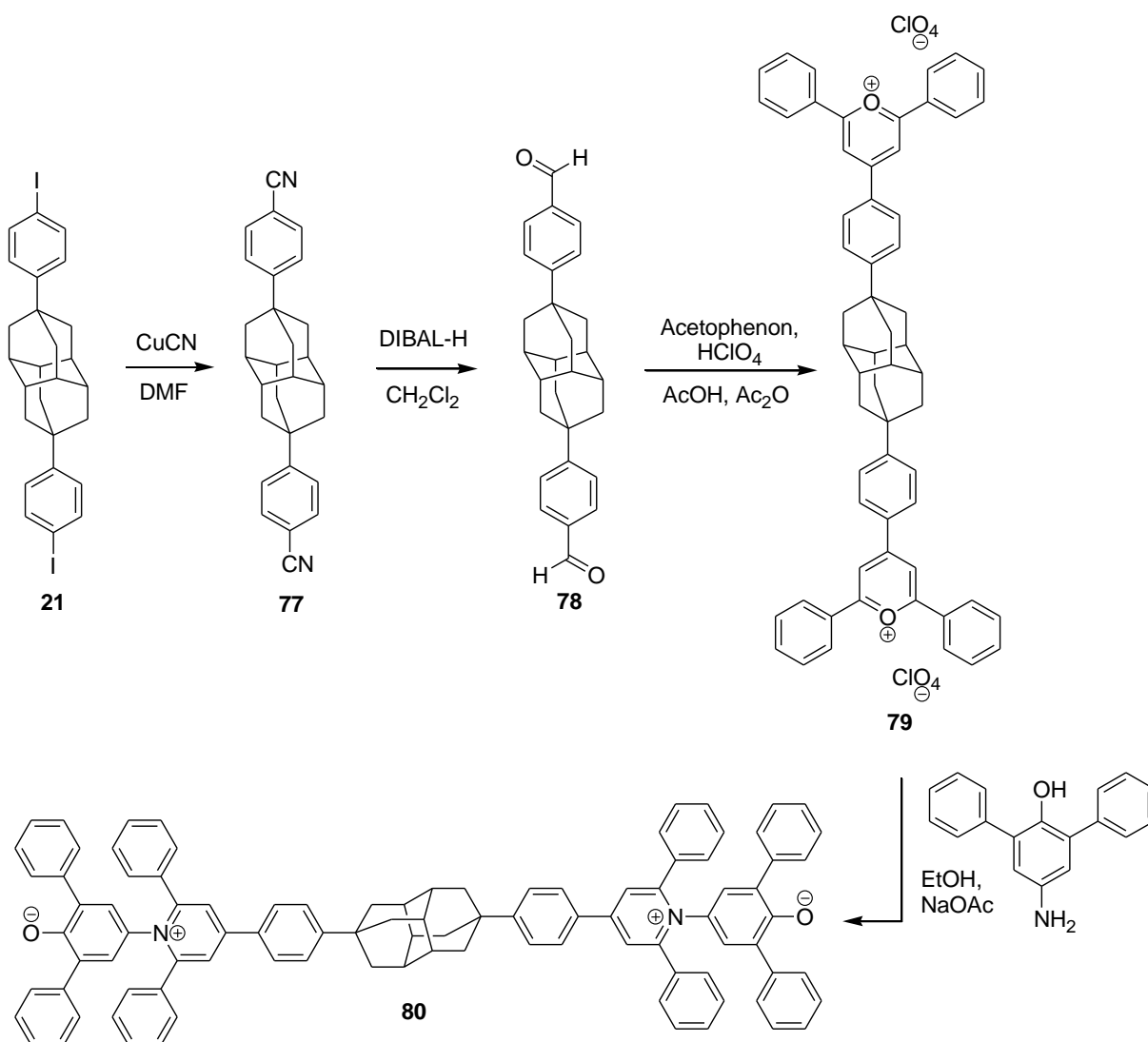


Abbildung 27: Syntheschema des *E_T*(30)-Diamantan-Dyads **80** ausgehend von 4,9-Di-(4-iodphenyl)diamantan (**21**). ^(44; 16)

Die Synthese des $E_T(30)$ -Bicyclo[2.2.2]octan-Dyads **92** sollte analog zu dem $E_T(30)$ -Diamantan-Dyad **80** dargestellt werden. Entlang der von *G. Rapenne et al.* entwickelten Syntheseroute wurde, ausgehend von Phenylacetone (**22**), in sechsstufiger Synthese die Bicyclo[2.2.2]octanverbindung **86** synthetisiert (siehe Abbildung 28).⁽⁴⁵⁾

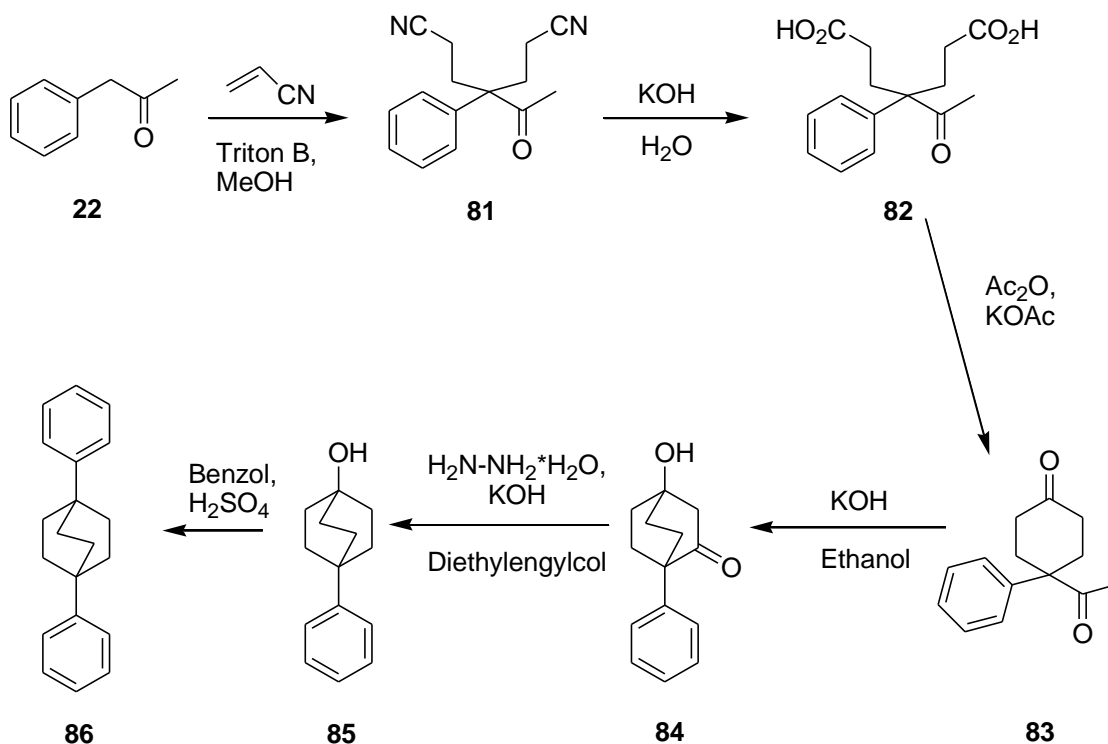


Abbildung 28: Syntheschema zur Darstellung von 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (**86**) ausgehend von Phenylacetone (**22**).⁽⁴⁵⁾

Phenylacetone (**22**) wird in einer zweifachen *Michael-Addition* mit einem zweifachen Überschuss Acrylnitril zu 4-Acetyl-4-phenylheptandinitril **81** umgesetzt. Im Anschluss erfolgt eine Verseifung mittels Kaliumhydroxid zu der Dicarbonsäure **82**. Unter Zugabe von Acetanhydrid und Kaliumacetat wird in einer intramolekularen Reaktion mittels einer Kondensationsreaktion mit anschließender CO_2 -Abspaltung das Cyclohexanonderivat **83** gebildet. In der anschließend erfolgenden Umsetzung mit KOH wird das Bicyclo[2.2.2]octanderivat **84** dargestellt. Durch eine *Wolff-Kishner-Reaktion* mit Hydrazinhydrat und KOH wird **84** zu 1-Hydroxy-4-phenylbicyclo[2.2.2]octan (**85**) reduziert. Im letzten Schritt wird durch eine elektrophile aromatische Substitution Benzol mit der durch konz. H_2SO_4 protonierte Verbindung **86** umgesetzt.

Die Iodierung zu 4,9-Di(4-iodphenyl)bicyclo[2.2.2]octan (**87**) erfolgte mittels elektrophiler aromatischer Addition mit (Bis(trifluoracetoxy)iod)benzol und Iod elementaranalysenrein in 44 % Ausbeute. ⁽⁴⁶⁾ Durch Hochauflösungsmassenspektrometrie mit dem Signal bei 513.9656 mmu (berechneter Wert: 513.9654 mmu) konnte die Entstehung von **87** nachgewiesen werden. Mit CuCN wurde zu dem Dicyanoderivat **88** umgesetzt ⁽⁴⁷⁾, bevor wiederum eine Reduktion zu der Dialdehydverbindung **89** mit Hilfe von DIBAL-H erfolgte. ⁽⁴⁴⁾ Auch hier wurde das Auftreten des Singulets bei 9.99 ppm für die Aldehyd-Protonen als Produktnachweis beobachtet. Eine direkte Darstellung des Piryliumsalzes **91** aus der Dialdehydverbindung, wie bei der Synthese des *E*_T(30)-Diamantandyads, gelang in diesem Fall nicht. Bei Umsetzung mit 60 % wässriger Perchlorat-Lösung, wasserfreier BF₃·OEt₂-Lösung oder mit POCl₃ in Substanz erfolgte neben Cyclisierung zum Piryliumsalz auch eine *Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung*, so dass jeweils ausschließlich das entsprechende 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz entstand, was auf die Verwendung starker Lewissäuren bei gleichzeitiger Freisetzung von Wasser während der Reaktion zurückzuführen ist (siehe Abbildung 29). So konnte mit Hilfe von FAB⁺-Messungen nur ein Signal bei 309.38 mmu (entspricht 2,4,6-Triphenylpyrylium) beobachtet werden.

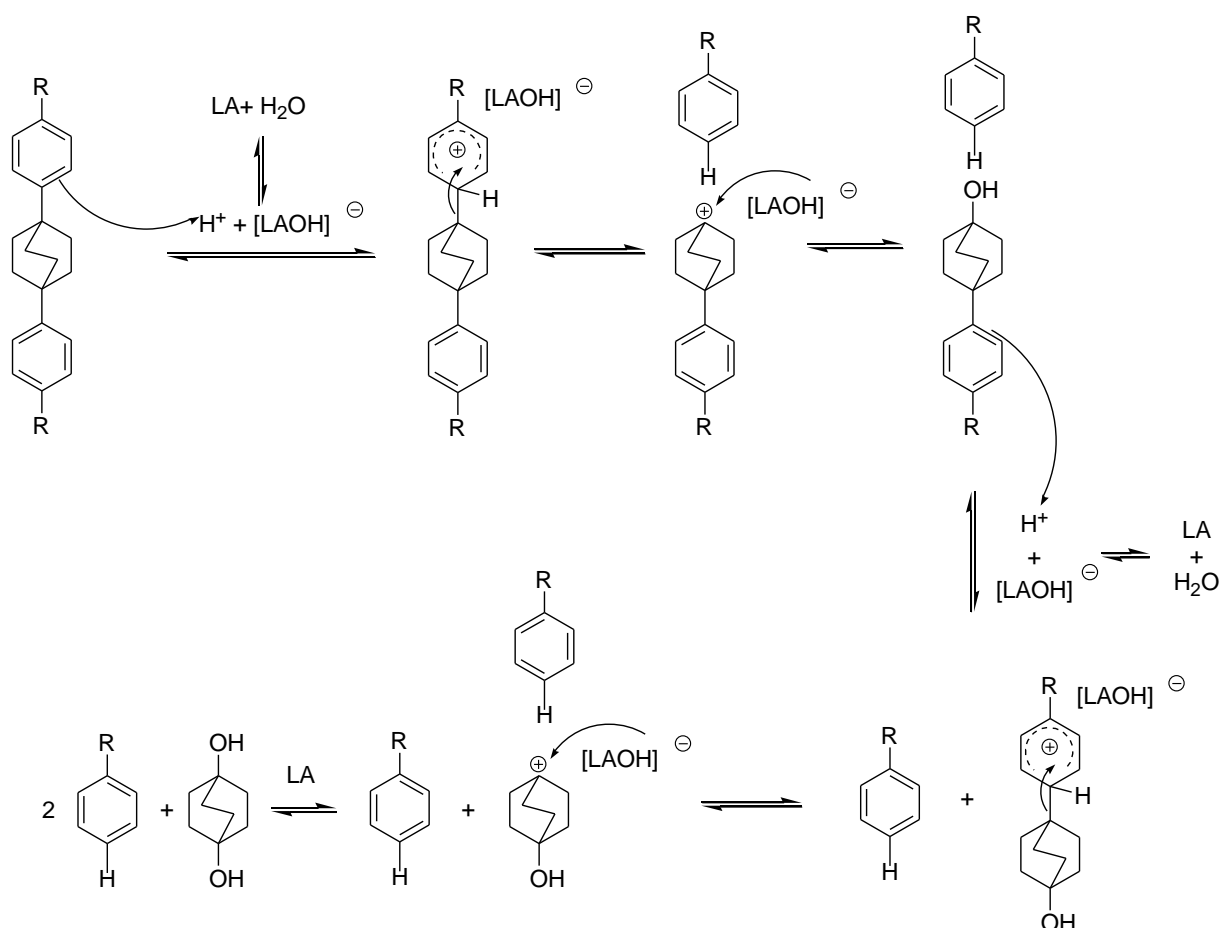


Abbildung 29: Schematisierung der an **89** erfolgten *Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung* (LA: Lewis-Säure).

Deswegen wurde eine mildere Syntheseroute, über die Zwischenstufe des Tetraketons **90** eingeschlagen, welches aus der Dialdehydverbindung **89** mit Acetophenon und unter basischen Bedingungen entsteht.^(48; 49) **90** kann mit 44 % Ausbeute analysenrein gewonnen werden. Hier wurde vor allem das Auftreten der vier Dubletts bei 3.34 ppm, 3.37 ppm, 3.45 ppm und 3.48 ppm, welche die Entstehung der vier $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ -Gruppen belegen, zum Identitätsnachweis herangezogen. Anschließend erfolgt die Darstellung des Pyryliumsalzes **91** mit Triphenylmethanol, Naphthalinsulfonsäure Monohydrat und Acetanhydrid innerhalb einer Stunde bei 100 °C mit sehr guten 87 % Ausbeute (Syntheseweg siehe Abbildung 30).⁽⁴⁹⁾ Auf diesem Weg konnte keine *Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung* beobachtet werden. Durch Einkondensation von 4-Amino-2,6-diphenylphenol wurde letztendlich das $E_T(30)$ -Bicyclo[2.2.2]octan-Dyad **92**⁽¹⁶⁾ elementaranalysenrein als grüner Feststoff mit, laut Elementaranalytik, drei Molekülen Kristallwasser pro Molekül Farbstoff erhalten. Ein Strukturbeleg gelang über Hochauflösungsmassenspektrometrie.

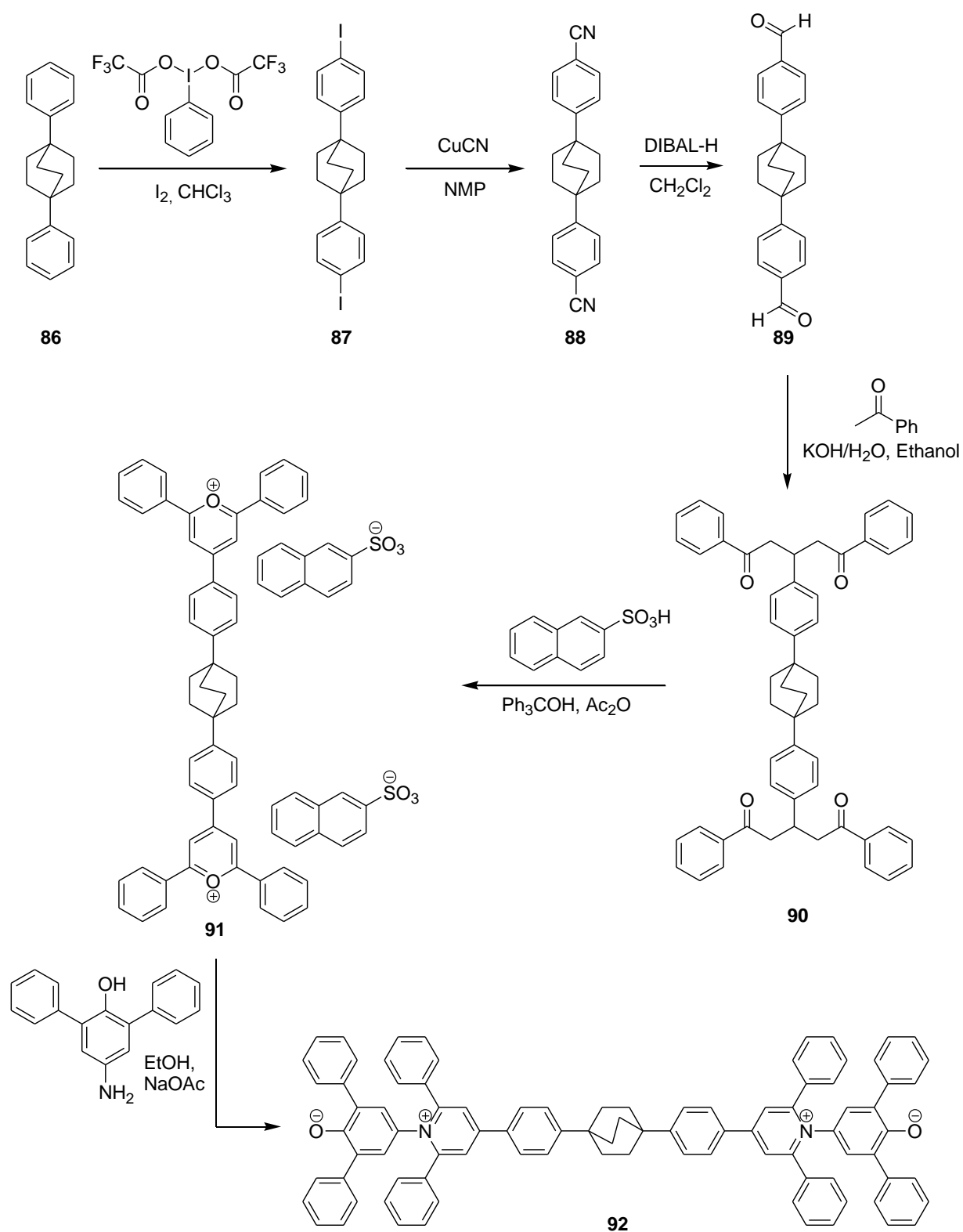


Abbildung 30: Schema des Syntheseweges für die Darstellung des *E_T*(30)-Bicyclo[2.2.2]octan-Dyads 92. ^(48; 49; 16)

Auch für die $E_T(30)$ -Bichromophore mit aliphatischer Spacereinheit wurde ein Referenzfarbstoff dargestellt, um Einflüsse der aliphatischen Einheit auf das Absorptionsverhalten der Bichromophore zu berücksichtigen. Wie in Abbildung 31 dargelegt, wurde in diesem Fall das Pyryliumsalz **93** aus 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (**23**) und Acetophenon (**9**) mit Hilfe von POCl_3 gewonnen.⁽¹⁶⁾ Die anschließende Kondensation mit 4-Amino-2,6-diphenylphenol ergab das gewünschte Produkt 4-(4-*tert*-Butylphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat) (**94**) analysenrein.⁽¹⁶⁾ Das tannengrüne Betain konnte mit einem Kristallwassermolekül pro Farbstoffmolekül isoliert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten sowohl das Signal für die beiden Pyridinium-Protonen bei 8.02 ppm, wie auch das Phenolat-Signal bei 6.44 ppm beobachtet werden.

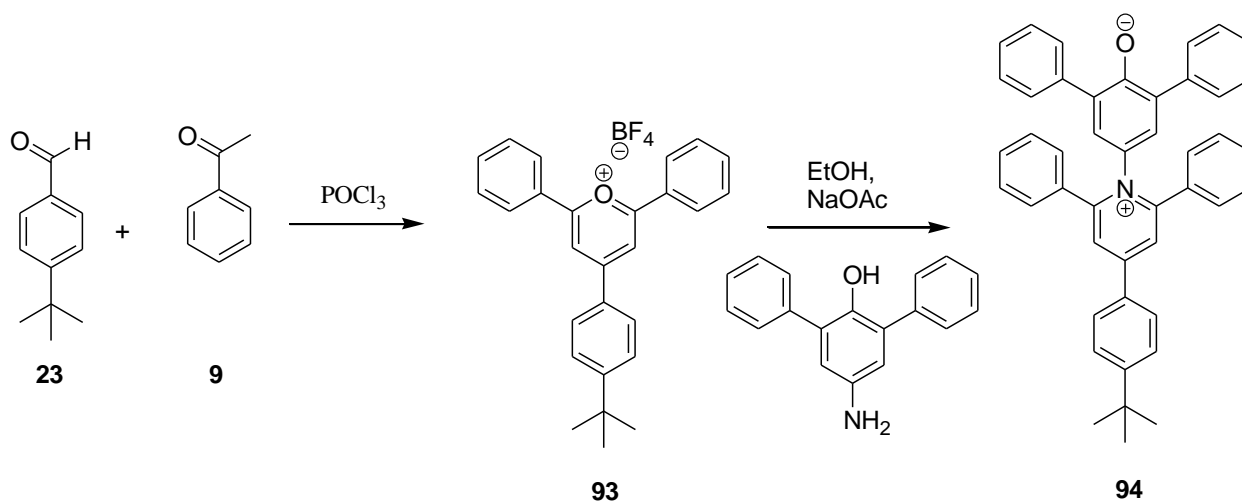


Abbildung 31: Synthese des Referenzfarbstoffs **94**.⁽¹⁶⁾

3.2.2 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung und Auswertung der synthetisierten E_T -Bichromophore

Die Abschätzung der Stärke der Solvenshüllen der jeweiligen in den beiden vorausgegangenen Kapiteln synthetisierten Bichromophore sollte anhand der Solvatochromie der Substanzen erfolgen. So würde man eine Kompensation der Dipole und somit eine Aufhebung der Solvatochromie erwarten, sollte eine dicke Solvatationshülle das jeweilige Dyad umgeben. Sollten im Gegensatz dazu die durch das gelöste Dyad hervorgerufenen Störungen nur kurzreichweitig sein, würde man keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Dipole und nur eine geringe bzw. gar keine Abnahme der Solvatochromie erwarten.

Zum besseren Verständnis der elektronischen Vorgänge in den E_T -Mono- und -Bichromophoren während des elektronischen Anregungsprozesses wurden das $E_T(30)$ -Betain **1** und das $E_T(30)$ -Dyad **69** einer quantenmechanischen Rechnung unterzogen (DFT, B3-LYP). Der elektronische Übergang bei Lichtabsorption erfolgt für das $E_T(30)$ -Betain **1** im Wesentlichen zwischen den Orbitalen HOMO und LUMO, deren quantenmechanische Berechnung (DFT, B3-LYP) in Abbildung 32 dargestellt ist.

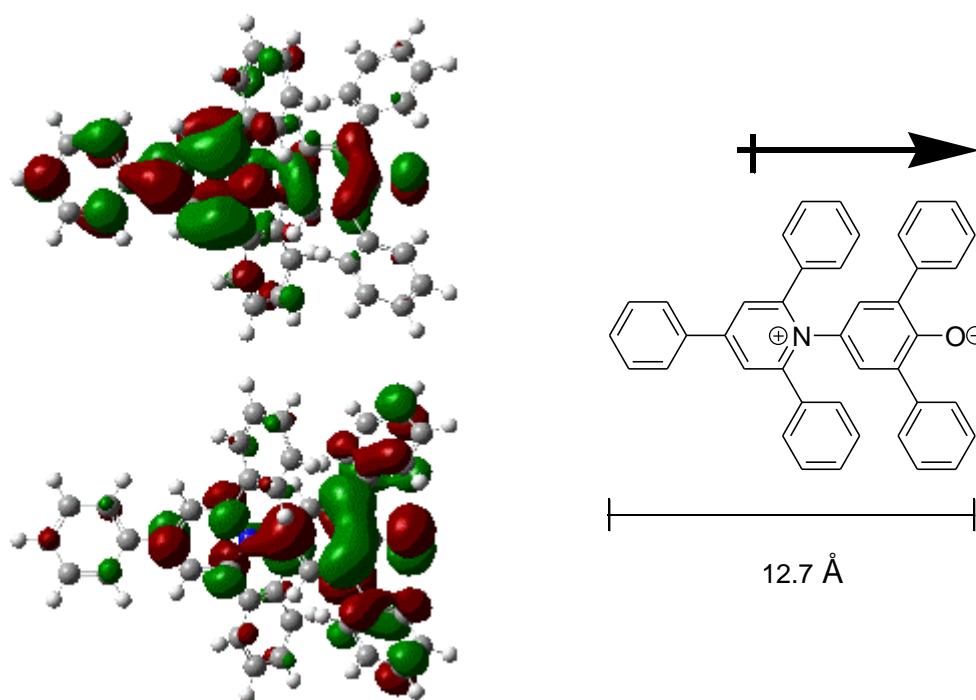


Abbildung 32: Rechts: Berechnete elektronische Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben) des $E_T(30)$ -Betains **1 (DFT-Berechnung, B3-LYP). Links: Struktur des Betains **1** mit den mittels DFT-Rechnung bestimmten molekularen Ausmaßen und der Richtung des Dipolmoments.**

Wie in der oberen Abbildung 32 zu sehen ist, besitzt der elektronische Grundzustand von **1** ein großes permanentes Dipolmoment (12 Debye durch DFT-Rechnung B3-LYP berechnet), das HOMO ist um die Phenolatanionenstruktur konzentriert. Im angeregten Zustand verkleinert sich das Dipolmoment erheblich, der elektronische Schwerpunkt verschiebt sich in Richtung der Pyridiniumstruktur im LUMO. Das berechnete Dipolmoment ist in vergleichbarer Größenordnung wie von *Reichardt et al.* experimentell bestimmte Werte für das sehr ähnliche $E_T(26)$ -Betain.⁽⁵⁰⁾

Analog dazu wurde eine quantenmechanische Berechnung des $E_T(30)$ -Bichromophors **69** (siehe Abbildung 33) durchgeführt. Das Gesamtdipolmoment des Grundzustands wurde mit < 0.001 Debye berechnet, so dass man eine komplette Auslöschung des solvatochromen Verhaltens bei weitreichenden Wechselwirkungen erwarten würde. Die Verschiebung der Elektronendichte beim Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand ist laut DFT-Rechnung mit der des $E_T(30)$ -Betains **1** vergleichbar und erfolgt von der Phenolatanionenstruktur im HOMO auf das Pyridinium im LUMO. Auch die molekularen Dimensionen der einzelnen chromophoren Einheiten des Dyads ändern sich nicht und sind

mit 12.7 Å identisch mit den Ausmaßen, welche für den analogen Monochromophor **1** berechnet wurden.

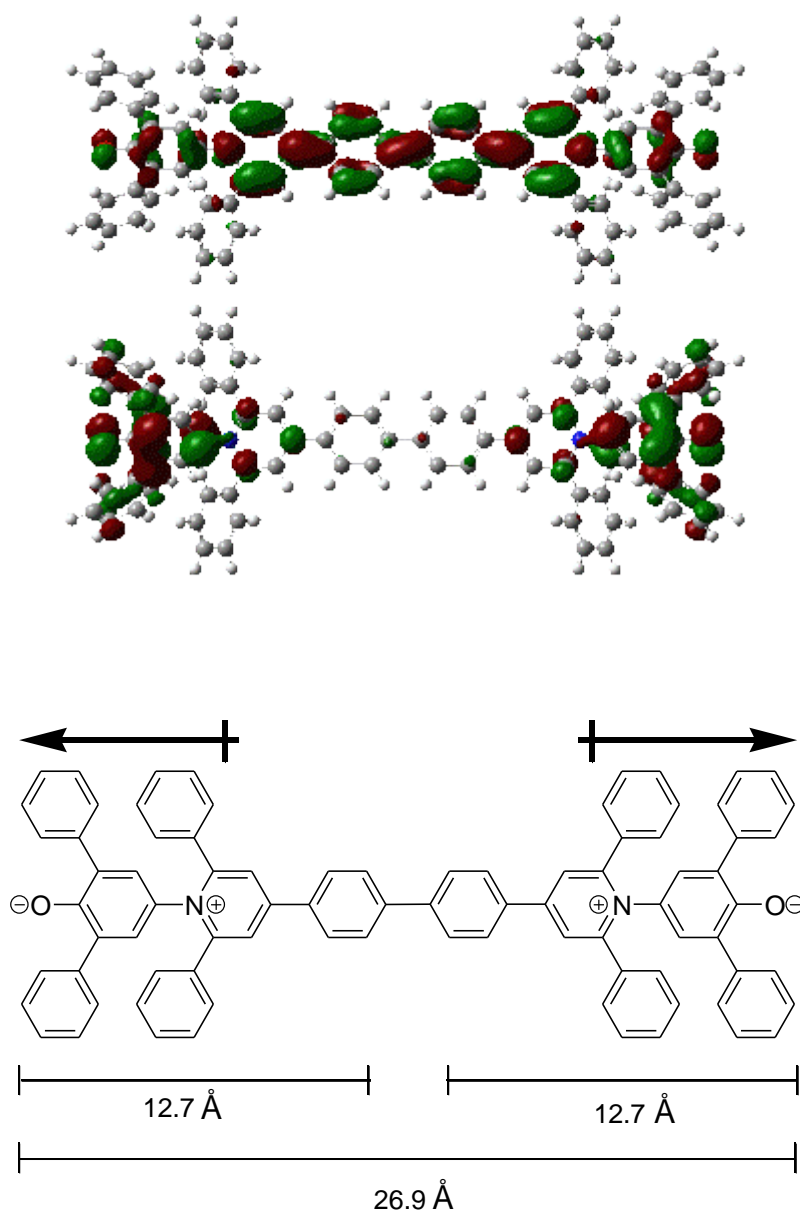


Abbildung 33: Oben: Durch DFT-Rechnung (B3-LYP) berechnete elektronische Orbitale des $E_T(30)$ -Dyads **69**; das HOMO ist unten, das LUMO oben abgebildet. Unten: Struktur des $E_T(30)$ -Dyads **69** mit den mittels DFT-Rechnung bestimmten molekularen Ausmaßen und der *anti*-kollinearen Ausrichtung der beiden im Dyad enthaltenen Dipole.

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen von **69** erfolgten in 21 speziell gereinigten Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Wider Erwarten konnte eine erhebliche Solvatochromie beobachtet werden. Auch eine Verschiebung der solvatochromen

Absorptionsbande über den gesamten sichtbaren Bereich wurde beobachtet. In Abbildung 34 sind die UV/Vis-Spektren von **69** mit einigen repräsentativen Beispielen der ausgemessenen Lösungsmittel abgebildet. Eine Liste, die die gesamten ausgemessenen Lösungsmittel, die Wellenlängen der solvatochromen Banden sowie die jeweiligen Anregungsenergien $E_T(30\text{dyad})$ zusammenfasst, ist in Kapitel 6.1.2 aufgelistet.

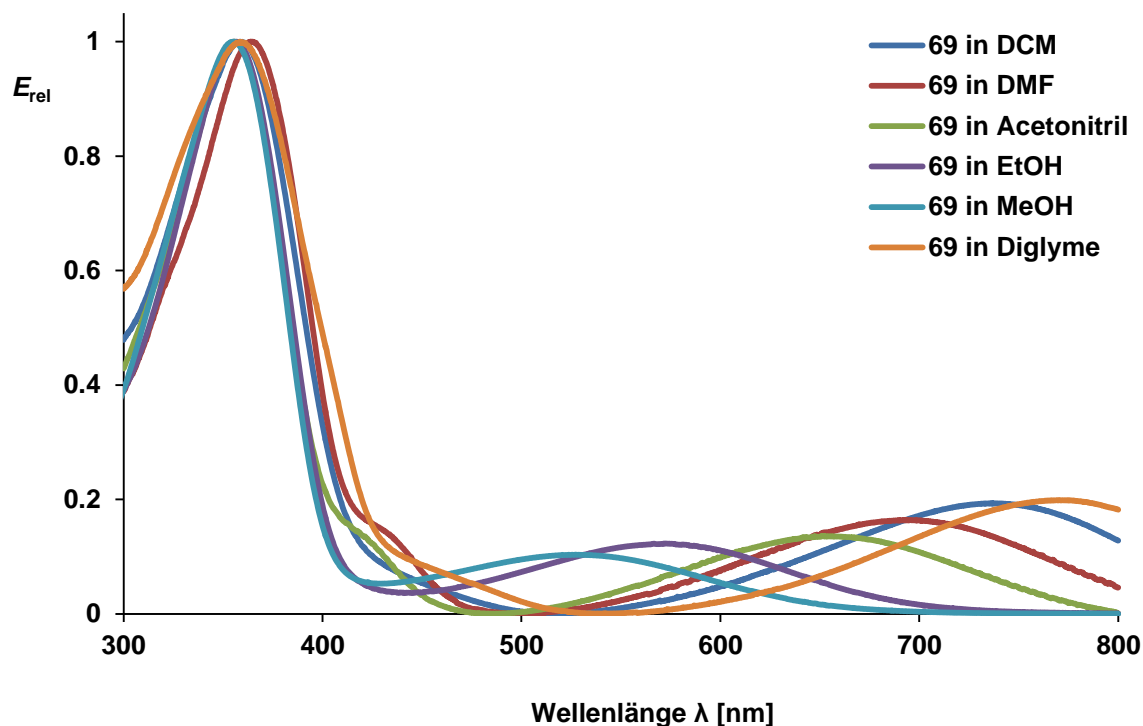


Abbildung 34: oben: UV/Vis-Spektren von **69** in einigen repräsentativen Lösungsmitteln. Unten: $E_T(30)$ -Betain **1** gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln (vordere Reihe) im Vergleich mit $E_T(30)$ -Dyad **69** gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln (hintere Reihe).

Um eine Aussage über eine eventuelle Kompensation der Dipole treffen zu können, wurden die Anregungsenergien in den verschiedenen Lösungsmitteln von **1** und **69** gegeneinander aufgetragen. Es ergab sich eine lineare Beziehung zwischen den Anregungsenergien mit der

Steigung 1.01 und der ungewöhnlich guten Korrelationszahl $r = 0.99$ ($n = 20$) (siehe Abbildung 35). Die Steigung von nahezu 1 weist auf eine Unabhängigkeit der beiden Dipole hin. Es kann zu keiner nennenswerten Kompensation der Dipolmomente kommen, da sonst die Steigung kleiner wäre. Die Steigung mit dem Wert 1 zeigt, dass das solvatochrome Verhalten des Bichromophors **69** sich nicht von dem des Monochromophors **1** unterscheidet. Die Korrelationszahl macht eine Aussage über die Güte der Korrelation, also wie wenig die einzelnen Messwerte von der Ausgleichsgeraden abweichen. Sie kann zwischen 1 und -1 liegen, wobei die Korrelation umso besser ist, je näher die Korrelationszahl an 1 bzw. -1 liegt. Der Koeffizient n steht für die Anzahl der Messwerte auf denen die Korrelation basiert.

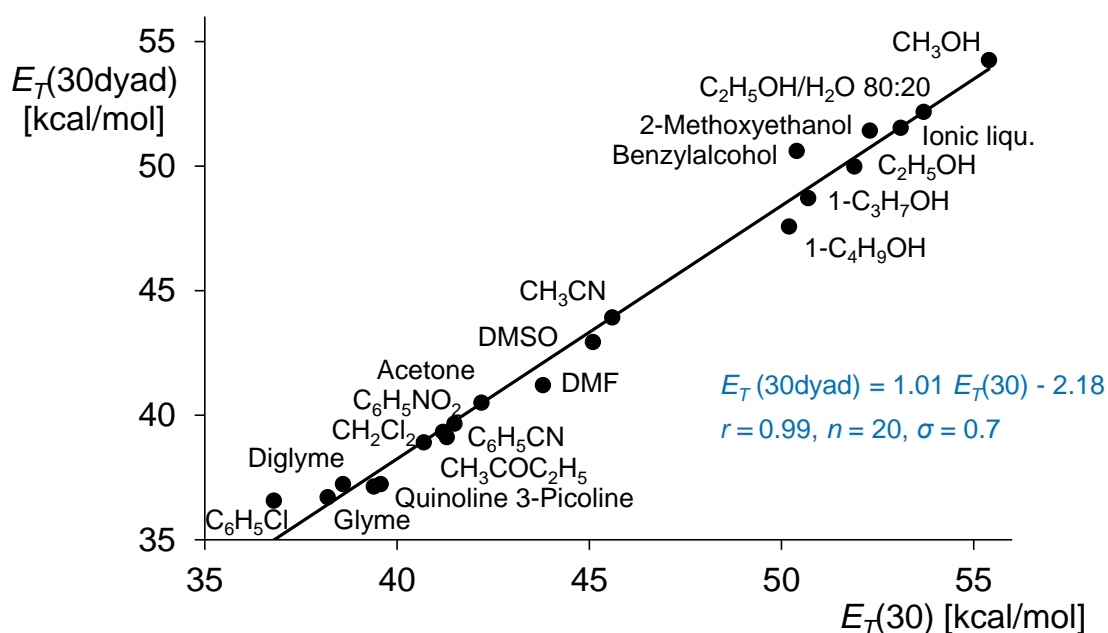


Abbildung 35: Solvatochromie von **69** [$E_T(30dyad)$] für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von **1** [$E_T(30)$] und die lineare Korrelation; Steigung: 1.01, Achsenabschnitt: - 2.18, Korrelationszahl r : 0.99 für $n = 20$, Standardabweichung: 0.7; ionic Liqu.: 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat.

Bei einer UV/Vis-spektroskopischen Ausmessung von Bichromophor **68** in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet man genau wie für Chromophor **69** solvatochromes Verhalten mit der über den gesamten sichtbaren Bereich wandernden solvatochromen Absorptionsbande.

Auch der Auftrag der Anregungsenergien des korrelierenden Monochromophors **7** gegen die Anregungsenergien des Bichromophors **68** ergibt eine Gerade mit der Steigung 1.08 und der

Korrelationszahl $r = 0.99(6)$. Der Graph ist zusammen mit einigen repräsentativen UV/Vis-Spektren in Abbildung 36 dargestellt. Es konnte hier also ebenfalls die schon bei **69** beobachtete vollständige Erhaltung des solvatochromen Verhaltens beobachtet werden. Eine komplette Liste mit den vermessenen Lösungsmitteln, den gemessenen Wellenlängen der solvatochromen Bande und den entsprechenden Anregungsenergien ist in 6.1.1 angegeben.

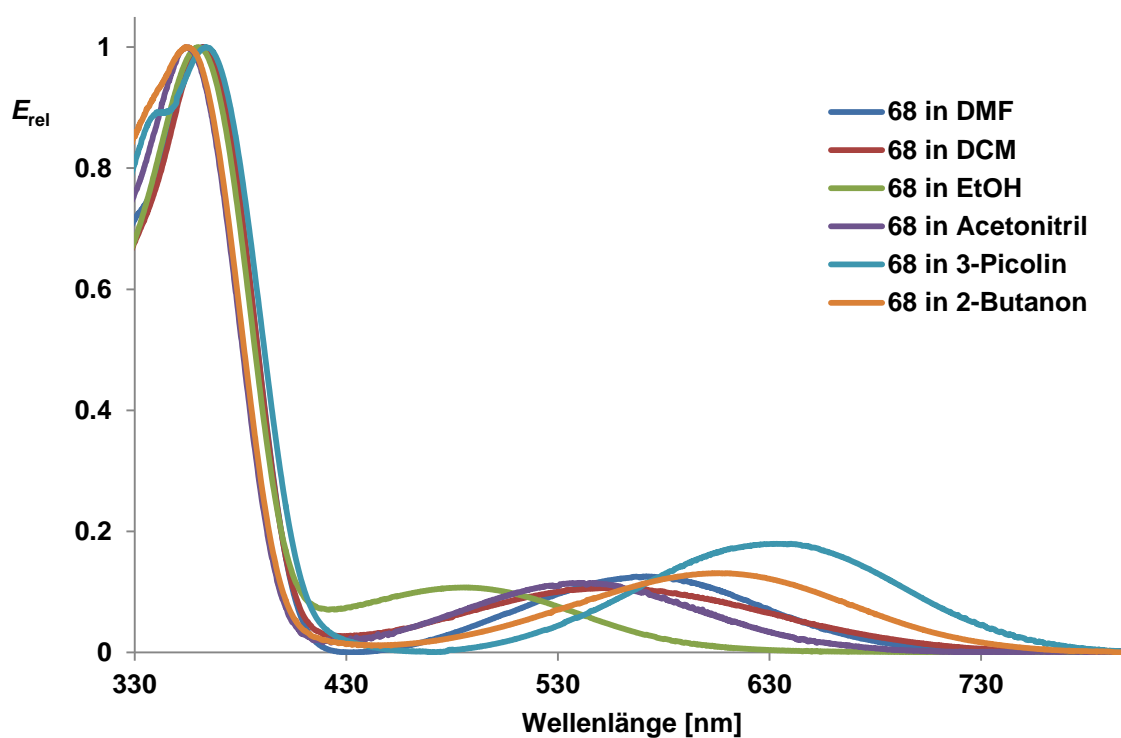
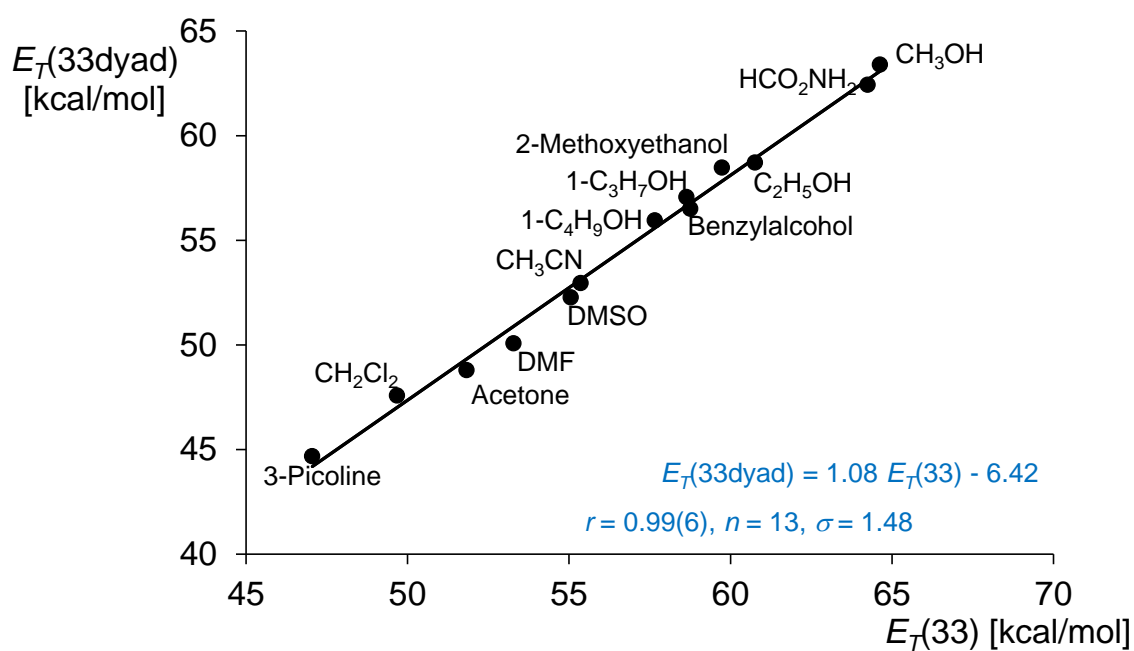


Abbildung 36: Oben: Solvatochromie von 68 für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 7 und die lineare Korrelation; Steigung: 1.08, Achsenabschnitt: -6.42, Korrelationszahl r : 0.99(6) für $n = 13$, Standardabweichung: 1.48. Unten: UV/Vis-Spektren von 68 in ausgewählten Lösungsmitteln.

Bichromophor **68** ist nicht mehr in Lösungsmitteln löslich, deren Polarität niedriger ist als die von 3-Picolin. Um auch den Bereich niedriger Polarität einzuschließen, wurde auch der E_T -Dyad **72** in diversen Lösungsmitteln ausgemessen. **72** ist vollkommen identisch zu **68** und trägt nur zusätzlich vier *tert*-Butylgruppen zur Löslichkeitssteigerung, deren Einfluss auf das Absorptionsverhalten vernachlässigbar klein sein sollte. Auch hier ist in Abbildung 37 eine repräsentative Auswahl an UV/Vis-Spektren dargestellt. In Kapitel 6.1.4 ist eine Auflistung aller ausgemessenen Lösungsmittel, mit Aufführung der Absorptionswellenlänge der solvatochromen Bande, sowie den E_T -Werten von **72** zu finden.

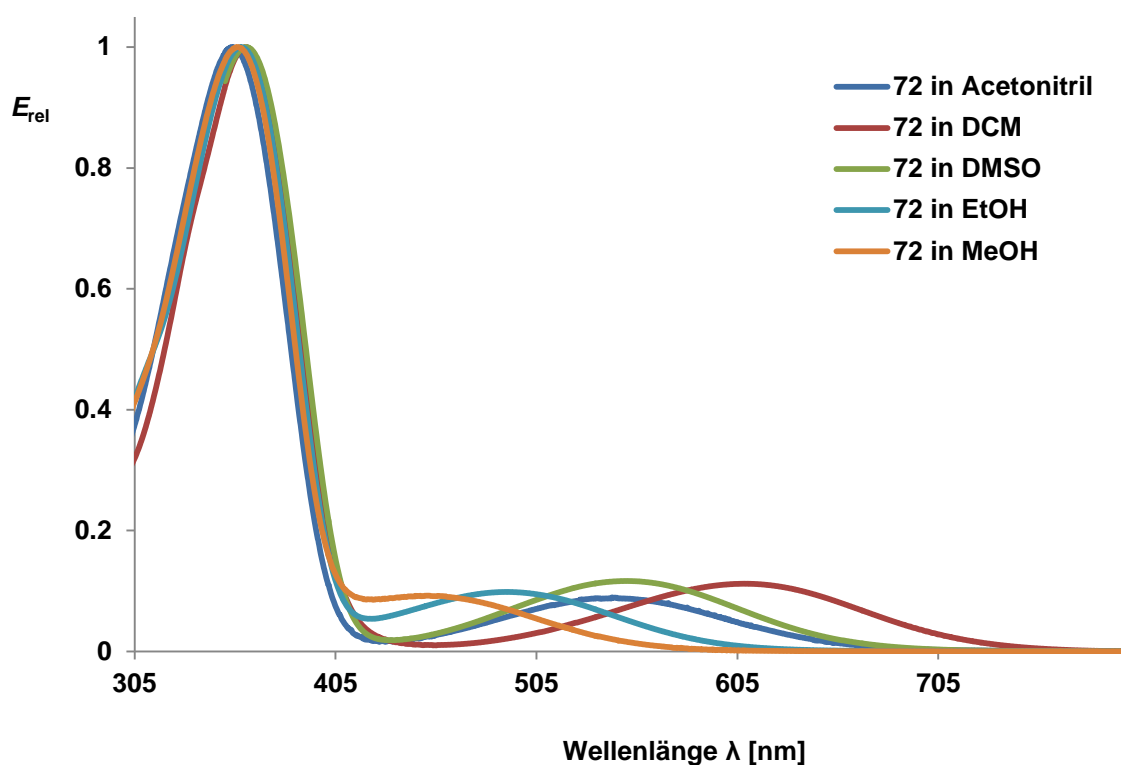


Abbildung 37: UV/Vis-Spektren von **72** in einigen repräsentativen Lösungsmitteln.

Um die Auswirkungen auf das solvatochrome Verhalten des Bichromophors **72** im Vergleich zu seinem analogen Monochromophor mit möglichst geringem Fehler untersuchen zu können, werden die E_T -Werte von **72** nicht gegen **7**, sondern gegen den Monochromophor **74** aufgetragen. Wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben handelt es sich bei **74** um ein $E_T(33)$ -Derivat, welches an den in *ortho*-Positionen an der Pyridiniumeinheit stehenden Phenylresten in *para*-Stellung eine *tert*-Butylgruppe trägt und somit genau einem „halben“ Molekül **72** entspricht. Der Graph, welcher durch das Auftragen von **74** gegen **72** entsteht, ist in Abbildung 38 dargestellt. Auch in diesem Fall ergibt sich eine Steigung von beinahe 1 (Steigung = 0.98)

und auch hier ist die Korrelationszahl nahe 1 ($r = 0.99(6)$). Die Steigung ändert sich also kaum, wenn unpolare Lösungsmittel wie THF, in denen sich **68** nicht löst, mit berücksichtigt werden. Auch für den Chromophor **74** findet sich im Anhang (Kapitel 6.1.5) eine Auflistung der ausgemessenen Lösungsmittel mit λ_{\max} und den zugehörigen E_T -Werten.

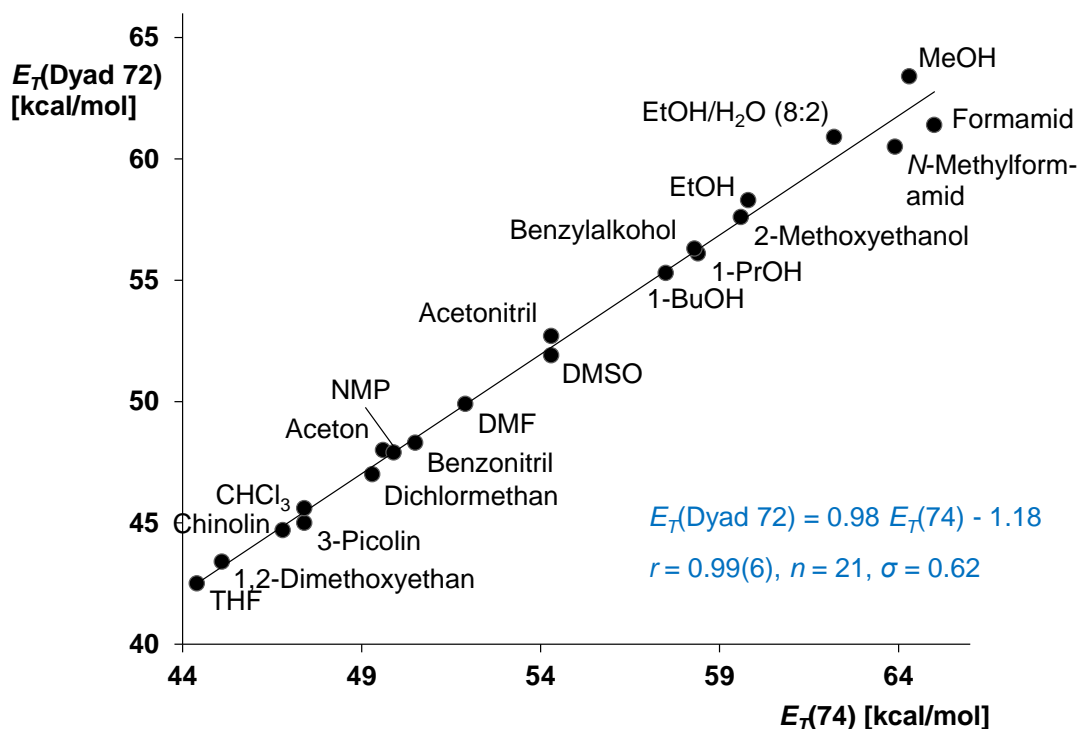


Abbildung 38: Solvatochromie von **72** für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von **74** und die lineare Korrelation; Steigung: 0.98, Achsenabschnitt: -1.18, Korrelationszahl r : 0.99(6) für $n = 21$, Standardabweichung: 0.62.

In allen oben besprochenen Bichromophoren sind die beiden Dipole über das aromatische System miteinander in Kontakt, es findet also keine sichere Entkopplung zwischen den beiden chromophoren Einheiten der Dyads statt, obwohl quantenmechanische Rechnungen dies nahelegen. Um eine Störung durch eine Restkopplung der Aromaten sicher auszuschließen, wurden zwei Bichromophore synthetisiert, deren Dipole nicht über das aromatische System miteinander verbunden sind. Auch diese Bichromophore wurden in verschiedenen speziell gereinigten Lösungsmitteln UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

In Bichromophor **80** trennt eine Diamantan-Einheit die aromatischen Systeme voneinander. Trägt man hier die experimentell bestimmten E_T -Werte gegen die E_T -Werte des

entsprechenden Monochromophors **94** auf, erhält man die in Abbildung 39 dargestellte Gerade.

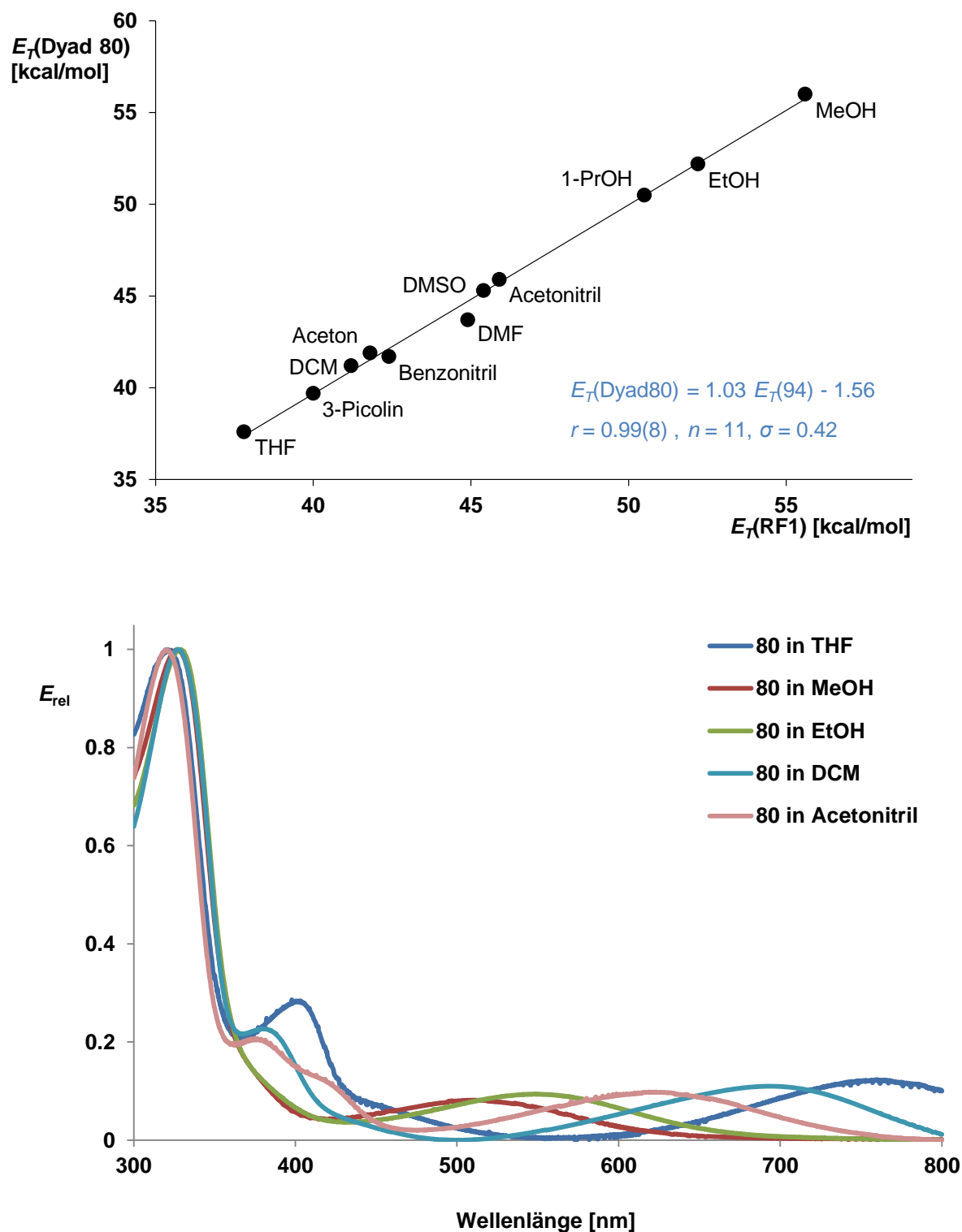


Abbildung 39: Oben: Solvatochromie von **80** für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von **94** und die lineare Korrelation; Steigung: 1.03, Achsenabschnitt: -1.56,

Korrelationszahl r : 0.99(8) für $n = 11$, Standardabweichung: 0.42. Unten: UV/Vis-Spektren von **80 in repräsentativen Lösungsmitteln.**

Eine komplette Liste der für **80** und **94** ausgemessenen Lösungsmittel, berechneten Absorptionsenergien E_T und den Absorptionswellenlängen finden sich in den Kapiteln 6.1.6 und 6.1.8.

Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, nimmt die Solvatochromie von Bichromophoren mit *anti*-kollinearen Dipolen auch bei einer Entkopplung der aromatischen Systeme nicht ab. Auch für den Farbstoff **80** ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung von 1.03, was bedeutet, dass die Stärke des solvatochromen Verhaltens im Vergleich zum Monochromophor **94** nicht abnimmt.

Des Weiteren wurde der Bichromophor **92** mit einem Bicyclo[2.2.2]octanspacer zur Entkopplung der aromatischen Systeme dargestellt. Das Bicyclo[2.2.2]octangerüst hat gegenüber dem Diamantan-Spacer den Vorteil, dass die chromophoren Einheiten in Reihe zueinander stehen und nicht leicht gegeneinander versetzt sind, so dass es wieder zu einer Kompensation der Dipole kommen sollte. Durch DFT-Rechnung (B3-LYP) wurde auch von diesem Farbstoff die elektronische Struktur im Grund- und Anregungszustand berechnet (siehe Abbildung 40). Es lässt sich hier analog zu **1** und **69** sowohl eine Verschiebung der Elektronendichte beim Anregungsprozess von der Phenolat- auf die Pyridiniumstruktur, wie auch die deutliche Abnahme des Dipolmoments der einzelnen chromophoren Einheiten berechnen.

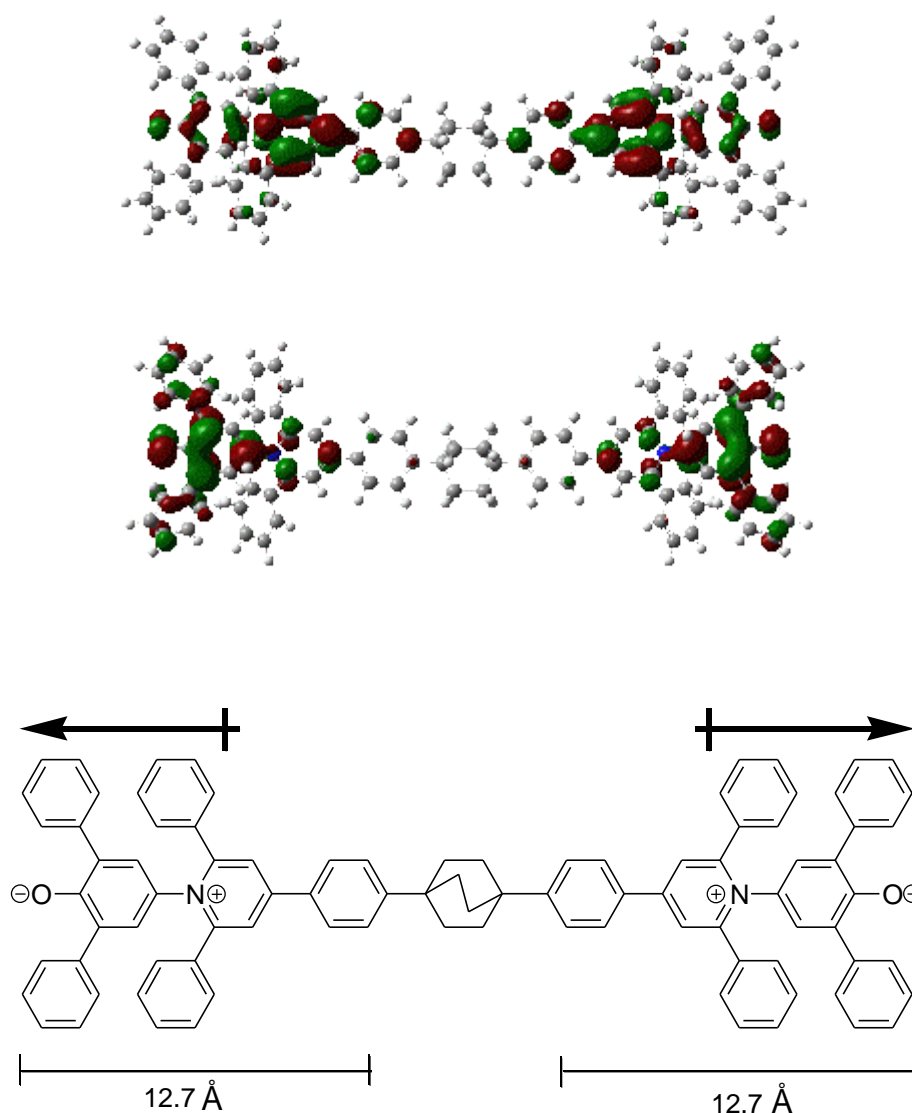


Abbildung 40: Oben: Berechnete elektronische Orbitale des $E_T(30)$ -Bicyclo Dyads **92**; das HOMO ist unten, das LUMO oben abgebildet (DFT-Rechnung B3-LYP). Unten: Struktur des $E_T(30)$ -Bicyclo Dyads **92** mit molekularen Dimensionen (Bestimmung über DFT-Rechnung) und *anti*-kollinearen Ausrichtung der einzelnen Dipole.

Die Ausgleichsgerade, die durch Auftragung der E_T -Werte des Monomers **94** gegen die E_T -Werte des Dyads **92** entsteht, hat ebenfalls, wie alle bisherigen Graphen, eine Steigung von etwa 1 (0.999). Auch die Korrelationszahl ist ungewöhnlich gut und liegt ebenfalls nahe 1. In Abbildung 41 sind neben dem Graphen der gegeneinander aufgetragenen E_T -Werte auch UV/Vis-Spektren von **92** in einigen ausgewählten Lösungsmitteln abgebildet. Weitere ausgemessene Lösungsmittel mit den entsprechenden Anregungsenergien und den Absorptionswellenlängen der solvatochromen Bande finden sich in Kapitel 6.1.8.

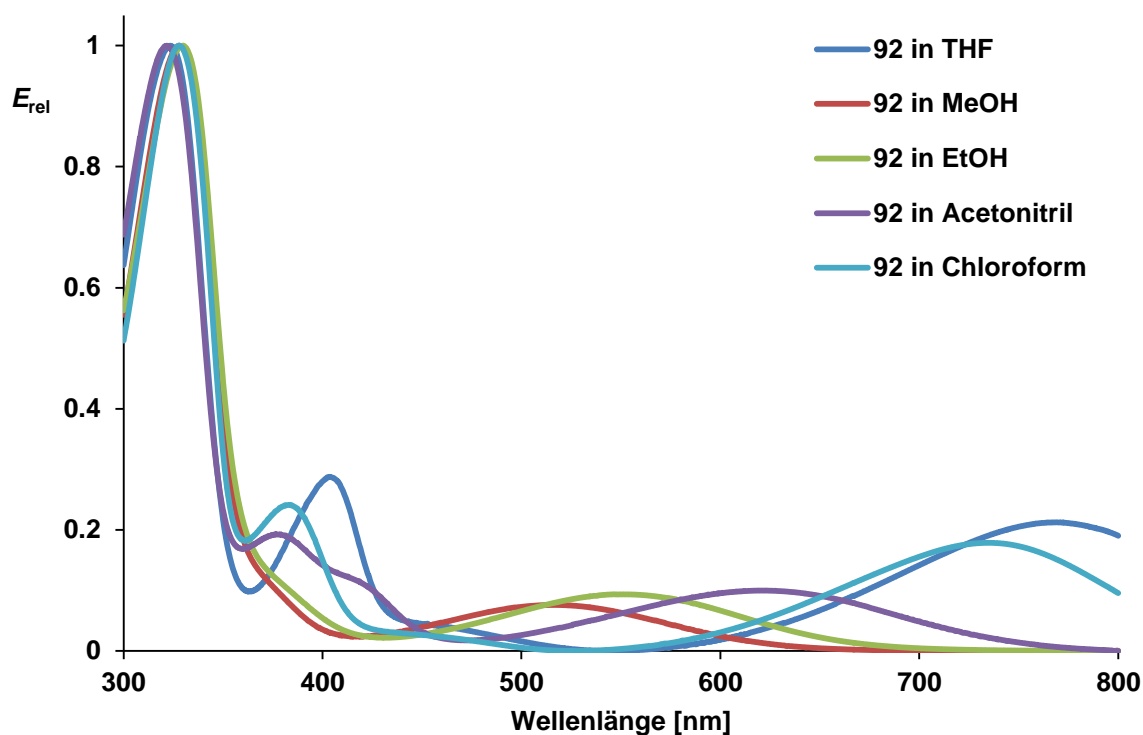
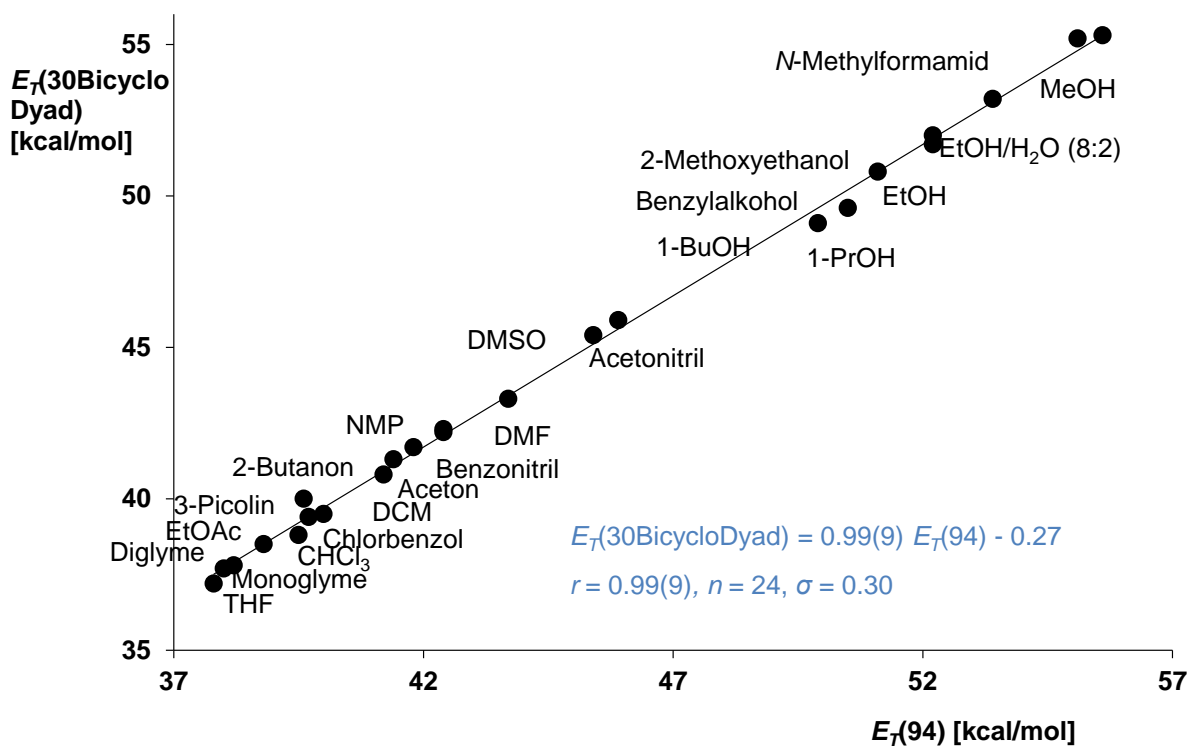


Abbildung 41: Oben: Solvatochromie von 92 [$E_T(30BicycloDyad)$] für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 94 und die lineare Korrelation; Steigung: 0.99(9), Achsenabschnitt: -0.27, Korrelationszahl r : 0.99(9) für $n = 24$, Standardabweichung: 0.30. Unten: UV/Vis-Spektren von 92 in verschiedenen ausgewählten Lösungsmitteln.

Für alle in dieser Arbeit dargestellten $E_T(30)$ - bzw. $E_T(33)$ -Bichromophore kann von einer Unabhängigkeit der *anti*-kollinearen Dipole voneinander ausgegangen werden. Bei allen Vergleichen zwischen der Solvatochromie der jeweiligen analogen Monochromophore mit der Solvatochromie der Bichromophore kann keine Abnahme der Stärke der Solvatochromie beobachtet werden. Belegt wird dies durch die Steigungen der Geraden, wenn man die E_T -Werte der Monochromophore gegen die E_T -Werte des jeweiligen Dyads aufträgt. Diese, ebenso wie die dazugehörigen Korrelationszahlen, haben ausnahmslos Werte um 1. Weiter belegt werden diese Ergebnisse durch das von *Dimroth* und *Reichardt* ⁽⁵¹⁾ 1969 entwickelte *anti*-kollineare Bisbetain **24** (siehe Abbildung 42), welches ebenfalls keine Abnahme der Solvatochromiestärke aufzeigt. Zwar entspricht dieses Bisbetain keinem $E_T(30)$ -Dyad, da es nicht aus zwei vollen chromophoren Einheiten zusammengesetzt ist, kann aber trotzdem als weiterer Beleg für die oben beschriebenen Ergebnisse gelten, da auch hier ein Gesamtdipolmoment von 0 Debye auftreten sollte.

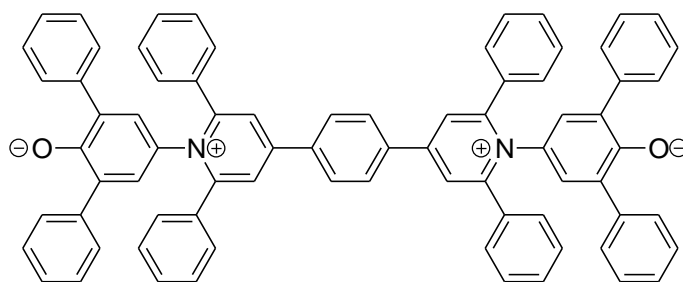
**24**

Abbildung 42: Struktur des von *K. Dimroth* und *C. Reichardt* entwickelten Bisbetains **24**.

Da keine Kompensationseffekte der Dipole beobachtet werden können, kann wohl davon ausgegangen werden, dass die Dipole voneinander nichts „spüren“. Das wiederum führt zu dem Schluss, dass die Stärke der Solvatationshülle um das gelöste Dyad wesentlich kleiner als die molekularen Dimensionen der einzelnen chromophoren Einheit im Bichromophor sein muss. Wie oben mittels DFT-Rechnung für das Betain **1** und für die Dyads **69** und **92** bestimmt, beträgt die molekulare Abmessung einer chromophoren Einheit jeweils etwa 13 Å. Weil die bei den Bichromophoren beobachtete Solvatochromie genauso stark ist, wie die der analogen Monochromophorverbindung, kann vermutlich davon ausgegangen werden, dass die

Solvatationshülle sogar kleiner ist als die Hälfte der einzelnen chromophoren Einheiten und bei unter 5 Å liegt. Dies würde gerade etwa einer Schicht an anders geordneten Lösungsmittelmolekülen um den Bichromophor entsprechen.

Diese Interpretation der gefundenen Ergebnisse würde mit den von A. *Benderskii et al.* gemachten Beobachtungen zur Wasser-Gas-Grenzfläche übereinstimmen.⁽⁴⁰⁾

Auch können einige Solvenseffekte nicht durch herkömmliche Theorien erklärt werden. So werden für die Beschreibung der Lösungsmittelpolarität häufig Funktionen der Dielektrizitätskonstante ϵ , wie z. B. die *Kirkwood* Funktion $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$, verwendet. Experimentell erhält man aber z. B. einen ϵ -Wert von 191 für *N*-Methylacetamid (bei 35 °C), was eine deutlich höhere Polarität als für Wasser, dessen ϵ -Wert bei 81 liegt, implizieren würde. Aus chemischen Erfahrungswerten und der $E_T(30)$ -Skala ergibt sich aber eher eine niedrigere Polarität für *N*-Methylacetamid als für Wasser. Diese Diskrepanz lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Dielektrizitätskonstante ϵ dielektrische Eigenschaften des reinen Lösungsmittels in dessen Volumen beschreibt, wohingegen die $E_T(30)$ -Skala und andere Solvens-Polaritätsskalen eher Oberflächeneffekte zwischen einem gelösten Stoff und dem Solvens widerspiegeln. So kann die Berücksichtigung der im oberen Abschnitt erhaltenen Ergebnisse eventuell eine Interpretationshilfe für bisher noch nicht erklärbare Solvenseffekte liefern.

3.3 Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition in der Peripherie von $E_T(33)$ -Derivaten und das Einschleusen der Verbindungen in Metal-Organic-Frameworks (MOF)

Metal-Organic-Frameworks (MOF) stehen für eine Klasse hybrider organisch-anorganischer Festkörpermateriale. Sie setzen sich aus einer anorganischen **Structural building Unit (SBU)**, die aus einem einzelnen Metallion oder einem Metall-Sauerstoff-Cluster (Knotenpunkte) bestehen kann, und einer organischen Komponente (Linker), meist einer Dicarbonsäure, zusammen. Durch die Koordination der organischen Einheit an das Metall entstehen kristalline, stark poröse Strukturen. MOFs können aus fast allen Metallkationen aufgebaut werden, vor allem aus zwei-, drei- und vierwertigen Kationen (z.B. Zn, Fe, Cr, Al oder Zr). Die Porengrößen der meisten MOFs liegen zwischen meso- und mikroporösen Materialien (< 2 nm bis < 50 nm). Neben den großen und sehr regelmäßigen Poren besitzen MOFs vor allem eine extrem große innere Oberfläche. Hohe Konfigurierbarkeit und Gestaltbarkeit sind Schlüsselaspekte der chemischen Eigenschaften des Koordinationsraums der MOFs. Ihre Darstellung erfolgt über Solvothermal- oder Hydrothermalsynthese. Die bekannteste MOF-Struktur ist die durch *O. Yaghi et al.* entwickelte MOF-5-Struktur. Dessen SBU sind Zn_4O -Cluster die auf den Ecken eines Würfels sitzen und durch Terephthalsäure verbrückt werden (siehe Abbildung 43).^(52; 53)

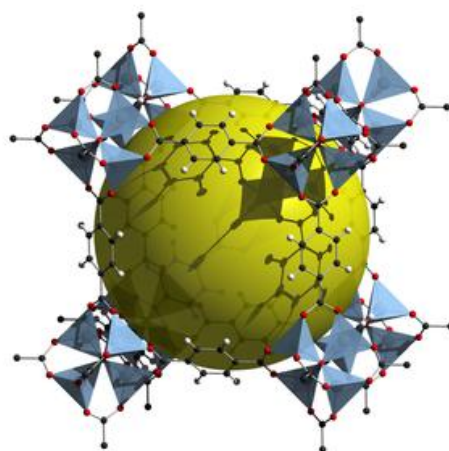


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Struktur von MOF-5 (rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, in der Mitte der blauen Tetraeder befinden sich die Zn-Ionen).⁽⁵²⁾

Gegenüber Zeolithen haben MOFs den Nachteil, dass sie teilweise temperatur- und feuchtigkeitslabil sind. So ist MOF-5 zwar bis ca. 310 °C stabil, zersetzt sich aber an Luft, da es durch die Luftfeuchtigkeit zu einer Protonierung der Zn_4O -Zentren kommt. ^(53; 52)

Wegen der starken Porosität mit großer innerer Oberfläche könnten MOFs vielseitig in Katalyse, Trennungs- und Reinigungsverfahren, Gasspeicherung, Sensorik, Wirkstofftransport und –freisetzung sowie als Nanoreaktoren Verwendung finden. Allerdings erfordern diese Anwendungen das präzise Einbringen von funktionellen Gruppen in das Gerüst. Das Hauptanliegen dieses Abschnitts der Arbeit liegt in der Realisierung eines neuen Funktionalisierungskonzeptes:

Es sollten in diesem Teil der Dissertation E_T -Farbstoffderivate dargestellt werden, die durch postsynthetische Reaktion in den Poren eines MOFs mit einem anderen Molekül zu einem größeren Farbstoff reagieren sollten. Der so dargestellte Chromophor sollte durch seine Größe wie ein Schiff in der Flasche in der Pore gefangen sein (Ship-in-a-bottle-Modell, siehe Abbildung 44). Hierbei soll die Tatsache genutzt werden, dass die meisten MOFs große Poren aber kleine Fensteröffnungen aufweisen. Darüber hinaus handelt es sich um ein neues Konzept zur gezielten Porenfunktionalisierung von MOFs. Eine chemische Veränderung der MOF-Struktur und somit eine mögliche Veränderung der chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften, wäre nicht nötig.

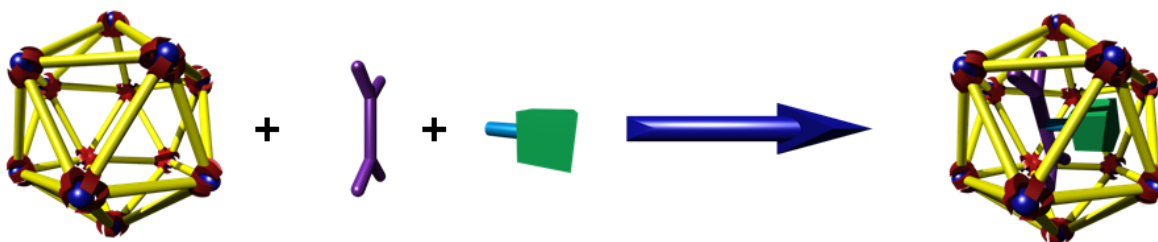


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Ship-in-a-bottle-Modells.

Wegen ihrer großen chemischen und thermischen Stabilität und der einfachen Handhabung wurden E_T -Farbstoffderivate synthetisiert, die auf der Struktur des $E_T(33)$ -Betains **7** basieren. Die postsynthetische Modifikation in den Poren des MOFs sollte wegen der hohen Ausbeuten

und der milden Reaktionsbedingungen durch eine *Huisgen*-[1,3]-dipolare *Cycloaddition* erfolgen. Deswegen sollte ein $E_7(33)$ -Derivat dargestellt werden, an dessen freien, in *ortho*-Position am Pyridiniumring stehenden Phenylgruppen in *para*-Stellung Acetyleneinheiten angebracht sind. Über diese sollte dann eine Clickreaktion mit sterisch anspruchsvollen Aziden stattfinden.

3.3.1 Synthese der Ausgangs- und Referenzverbindungen

Das Anbringen der Alkineinheiten in der $E_7(33)$ -Peripherie sollte zunächst ausgehend von 1-(4-Trimethylsilanylethynylphenyl)ethanon (**95**) erfolgen. Dieses wurde aus 4-Iodacetophenon (**25**) durch Umsetzung mit TMS-Acetylen in einer Pd- und Cu-katalysierten *Sonogashira*-Kupplungsreaktion mit guten 85 % Ausbeute erhalten.⁽⁵⁴⁾ Das Auftreten der Protonensignale der sechs Methylgruppen bei 0.26 ppm im ^1H -NMR-Spektrum wurde zum Strukturbeleg von **95** herangezogen. Anschließend wurde **95** in 10 % (w/w) NaOMe in MeOH und Benzaldehyd zu 1-(4-Ethynylphenyl)-3-phenylpropanon (**96**) umgesetzt.⁽⁵⁵⁾ Die Synthese gelang zur elementaranalysenreinen Substanz in 61 % Ausbeute. ^1H -NMR-spektroskopisch konnte die Bildung der Doppelbindung an dem Auftreten der beiden Dupletts bei 7.51 ppm ($^3J_{\text{(H,H)}} = 15.7$ Hz) und 7.82 ppm ($^3J_{\text{(H,H)}} = 15.7$ Hz) beobachtet werden. Die weitere Umsetzung mit POCl_3 in Substanz oder wässriger HClO_4 -Lösung zu der entsprechenden Pyryliumsalz **26** gelang jedoch nicht (siehe Abbildung 45).

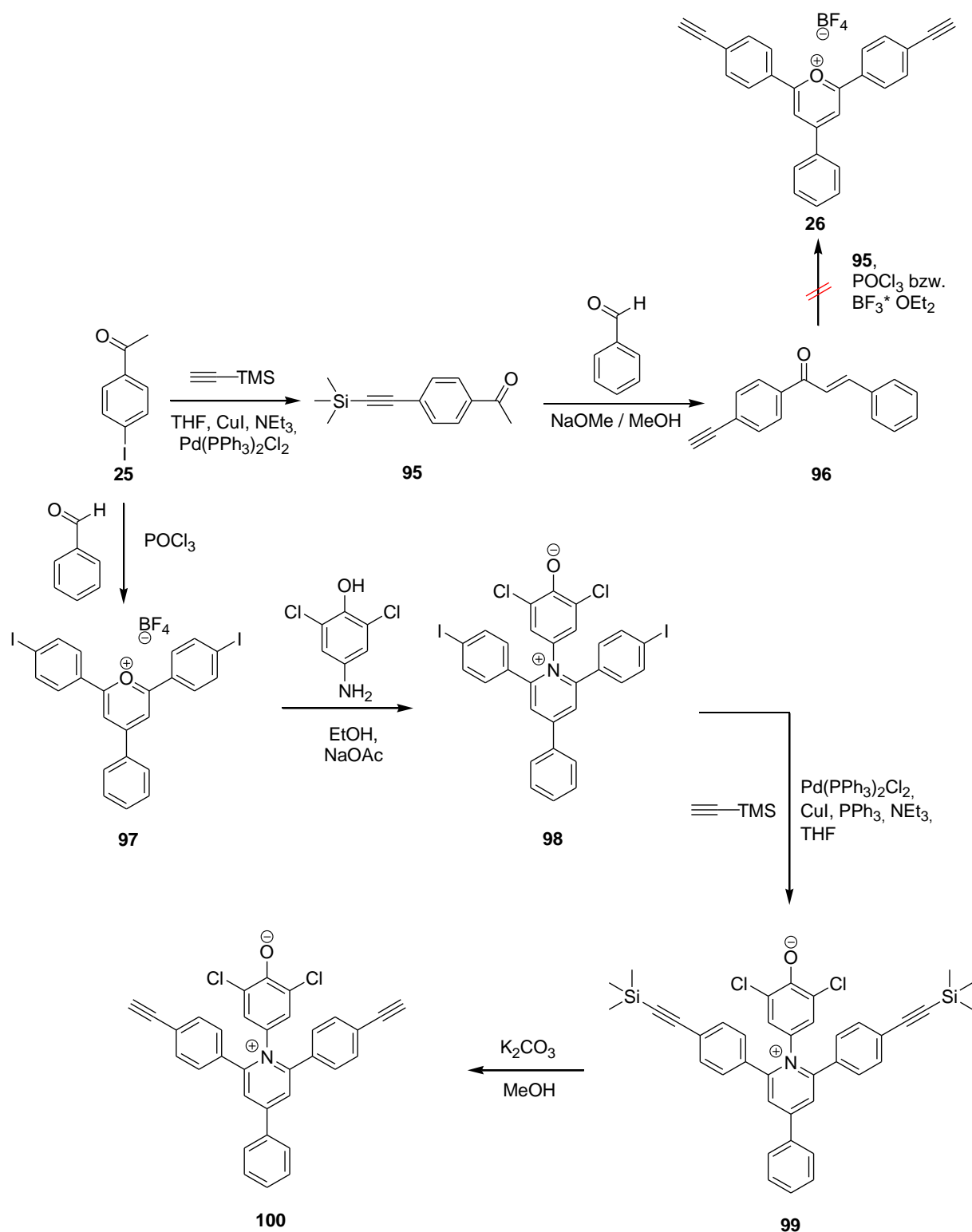


Abbildung 45: Syntheschema zur Darstellung von 4-Phenyl-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridiniumbetain (**100**).^(54; 55; 16; 26; 25; 33; 24; 27)

Weil eine Darstellung des Piryliumsalzes aus **96** nicht gelang, wurde direkt 4-Iodacetophenon (**25**) mit Benzaldehyd in Substanz mit POCl₃ zu 2,6-Bis-(4-iodphenyl)-4-

phenylpyrylium chlorid (**97**) umgesetzt. Die Einkondensation des 4-Amino-2,6-dichlorphenols gelang in sehr guten Ausbeuten von 95 %. ⁽¹⁶⁾ Der entstehende iodierte $E_T(33)$ -Farbstoff **98** ist sehr schwerlöslich, kann aber ohne Aufreinigung aus der Synthese elementaranalysenrein gewonnen werden. Der Chromophor enthält laut Elementaranalytik kein Kristallwasser. Die Struktur wurde mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie nachgewiesen. Anschließend erfolgte eine *Sonogashira*-Reaktion mit TMS-Acetylen bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Stunden in DMF, ⁽³³⁾ wegen der Schwerlöslichkeit von **98**, nicht wie üblich in THF, und ergab an **99** 55 % Ausbeute. Das entstehende $E_T(33)$ -Derivat **99** konnte nicht rein isoliert werden, da eine teilweise Abspaltung der TMS-Gruppen in Lösung stattfand. Wegen der ausgeprägten Instabilität der TMS-Gruppen gelang eine Entfernung derselben in Methanol mit Kaliumcarbonat innerhalb weniger Minuten. Auch das resultierende $E_T(33)$ -Derivat **100** weist eine extreme Schwerlöslichkeit auf, weswegen die Reinigung über mehrmalige Umfällung aus DMF mit Wasser erfolgte. Die Darstellung von **100** gelang elementaranalysenrein. Das Betain enthält ein Kristallwassermolekül pro Molekül Farbstoff, belegt mit ¹H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik. Im Protonenspektrum konnte das, durch die Entfernung der Trimethylsilylgruppen, entstehende Signal der Alkin-Protonen bei 4.27 ppm eindeutig beobachtet werden.

Für die $E_T(33)$ -Betaine **98**, **99** und **100** sind im Anhang unter Kapitel 6.1.9, 6.1.10 und 6.1.11 die spektroskopischen Daten (ausgemessene Lösungsmittel mit Anregungsenergie und λ_{\max}) zusammengefasst.

Durch das Anbringen von Resten in der Peripherie von $E_T(33)$ -Derivaten sollte es laut DFT-Rechnung (B3-LYP) nicht zu großen Veränderungen im Absorptionsverhalten kommen. In Abbildung 46 ist die quantenmechanische Berechnung des HOMO und des LUMO des Betains der $E_T(30)$ -Skala abgebildet. Die Ergebnisse können in etwa auf die Verhältnisse im $E_T(33)$ -Betains übertragen werden. So kann man sehen, dass die Verschiebung der Elektronendichte durch die Anregung vor allem entlang der Moleküldrehachse verläuft. Die in *ortho*-Position am Pyridiniumring stehenden Phenylringe haben kaum Anteile, so dass nur stark elektronegative Substituenten, die hier nicht verwendet wurden, einen größeren Einfluss auf die Absorption eines $E_T(33)$ -Derivats haben dürften.

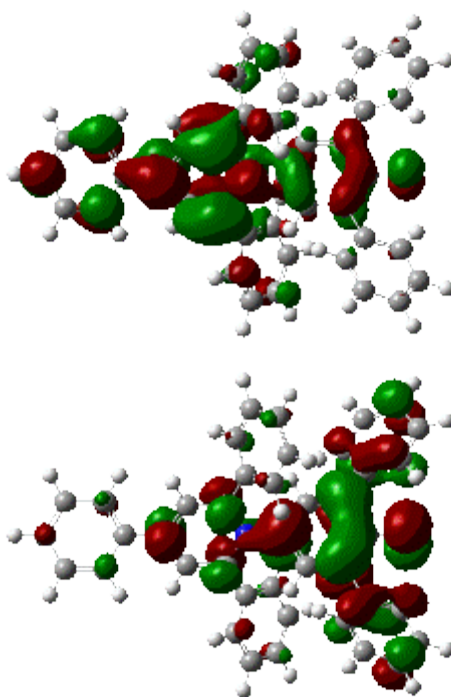


Abbildung 46: Berechnung der elektronischen Orbitale des HOMO (unten) und des LUMO (oben) von $E_T(30)$ durch DFT-Rechnung (B3-LYP).

Vergleicht man die UV/Vis-Spektren der drei $E_T(33)$ -Derivate **98**, **99** und **100** untereinander, stellt man fest, dass die maximale Absorptionswellenlänge tatsächlich für alle Lösungsmittel jeweils fast identisch ist. Vergleicht man mit den λ_{\max} -Werten des $E_T(33)$ -Farbstoffs, welche 1988 durch *Wolfbeis et al.* ⁽¹⁹⁾ publiziert worden sind, sind die Werte für $\lambda_{\max}[E_T(33)]$ in verschiedenen Lösungsmitteln in der Regel etwa um 10 bis 20 nm hypsochrom verschoben. Man beobachtet durch das Anbringen von eher elektrisch neutralen Resten in der Peripherie des $E_T(33)$ -Farbstoffs also, wie erwartet, nur eine geringe Veränderung in der Absorption. Das solvatochrome Verhalten änderte sich nicht.

In ihrer protonierten Form zeigen die E_T -Farbstoffe Fluoreszenz. Durch das Anbringen der zwei Iodatome in der Peripherie von **7**, sollte durch den Schweratomeffekt verstärkt Intersystem-Crossing (ISC) stattfinden. Dadurch sollte die Fluoreszenzquantenausbeute des protonierten Moleküls **98** deutlich niedriger sein als die von **7**. In Abbildung 47 sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der protonierten Formen von **7** und **98** abgebildet. Entgegen den Erwartungen zeigen die protonierten Chromophore beide in etwa gleiche Fluoreszenzquantenausbeuten, es kann also keine nennenswerte Auslöschung durch ISC-Prozesse beobachtet werden. Wahrscheinlich gehen die Einflüsse in der insgesamt sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute der Farbstoffe von etwa 1 % unter.

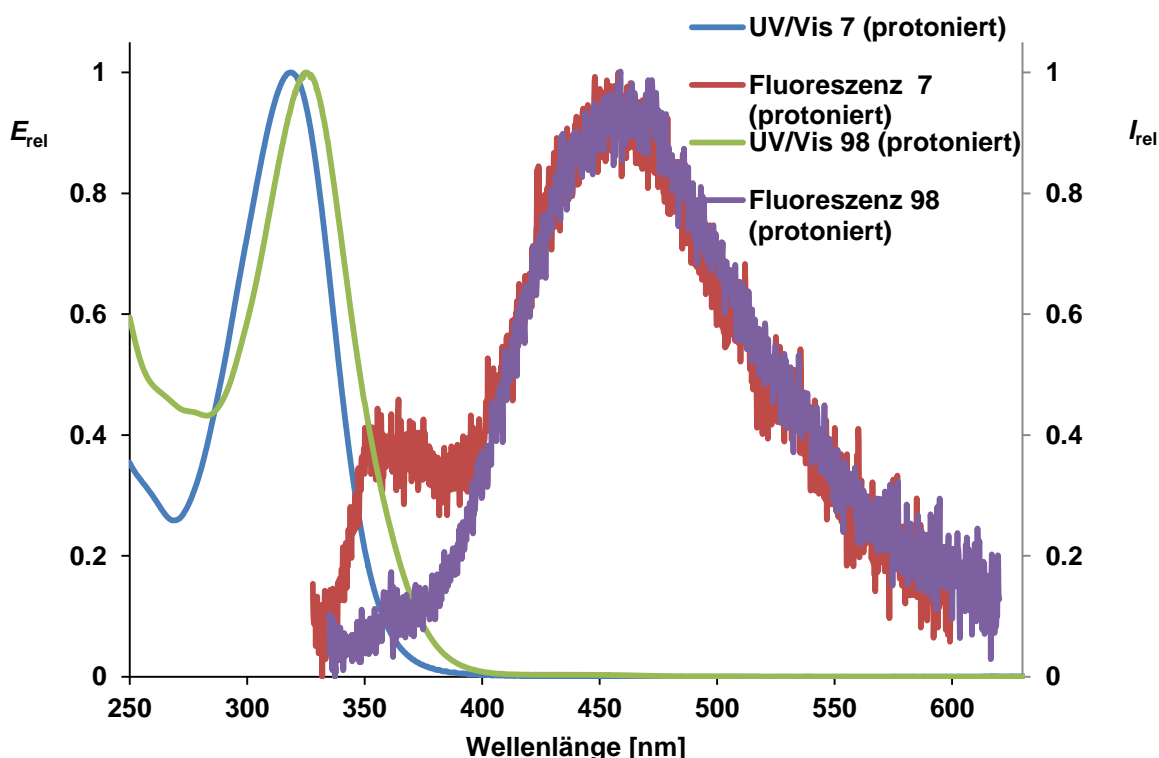


Abbildung 47: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der protonierten Form des $E_T(33)$ -Betains 7 und der protonierten Form von 98.

Um eine geeignete $E_T(33)$ -Verbindung für die *Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition* („Clickreaktion“) in einem MOF zu finden, wurden mehrere Azide mit dem im oberen Abschnitt synthetisierten 4-Phenyl-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridinium betain (**100**) umgesetzt. 1963 durch *R. Huisgen* entwickelt, werden mit Hilfe der *[1,3]-dipolaren Cycloaddition* vor allem fünfgliedrige Heterocyclen, wie z. B. [1,2,3]-Triazole, dargestellt.⁽⁵⁶⁾ Die Clickreaktion findet heute in vielen Bereichen der Chemie Anwendung, da sie sich durch eine hohe Toleranz vieler funktioneller Gruppen, durch sehr milde und breit variierbare Reaktionsbedingungen und durch meist hohe Reaktionsausbeuten auszeichnet. In Abbildung 48 ist der von *Sharpless et al.* 2005 postulierte Mechanismus der Clickreaktion schematisch dargestellt.⁽⁵⁷⁾ Laut dieses vorgeschlagenen Mechanismus bildet sich, nach Abspaltung des aciden Protons an der Alkylverbindung, mit dem Kupferkatalysator ein σ -Komplex. Die Azidverbindung wird von diesem σ -Komplex ebenfalls über das Kupferzentrum komplexiert, bevor über einen sechsgliedrigen Übergangszustand eine Triazol-Kupferverbindung gebildet wird. Durch Addition eines Protons wird das Triazol vom Kupferzentrum gelöst und freigesetzt.

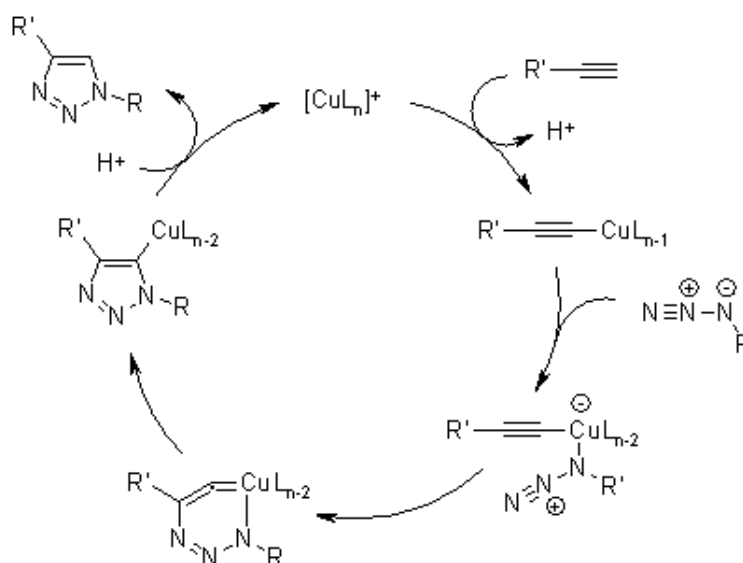


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Kupfer(I)-katalysierten Huisgen-[1,3]-dipolaren Cycloaddition. ⁽⁵⁷⁾

Um der im oberen Abschnitt beschriebenen Schwerlöslichkeit der in der Peripherie erweiterten $E_T(33)$ -Farbstoffe entgegenzuwirken, wurde das Azid des, auch zur Löslichkeitssteigerung in Perylenfarbstoffen eingesetzte, 1,4-Di-*tert*-Butylbenzols (**102**) in einer Huisgen-1,3-dipolaren Cycloaddition mit **100** umgesetzt. Wie in Abbildung 49 schematisiert, wurde **102** ausgehend von 2,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**27**), welches mit Eisen zu 2,5-Di-*tert*-butylanilin (**101**) reduziert wurde, dargestellt. ⁽⁵⁸⁾ Die Umsetzung der Aminoverbindung zum Azid wurde über die Zwischenstufe des Diazoniumsalzes realisiert. Die klassische Route mit Natriumnitrit und Natriumazid in saurer wässriger Lösung gelang hier allerdings nicht, es entstand auf diesem Weg laut EI-Massenspektrometrie hauptsächlich 1,4-Di-*tert*-butylbenzol. Um ein eventuelles Abfangen der Diazoniumverbindung durch die wässrige Lösung zu unterbinden wurde 2,5-Di-*tert*-butylanilin stattdessen in THF mit Isoamylnitrit und TMS-Azid umgesetzt. ⁽⁵⁹⁾ Auf diesem Weg konnte das Azid **102** analysenrein in 57 % isoliert werden. Im IR-Spektrum konnte die Produktentstehung deutlich durch das Auftreten der sehr starken Absorptionsbande bei 2111.9 cm^{-1} nachgewiesen werden (komplettes Syntheschema siehe Abbildung 49).

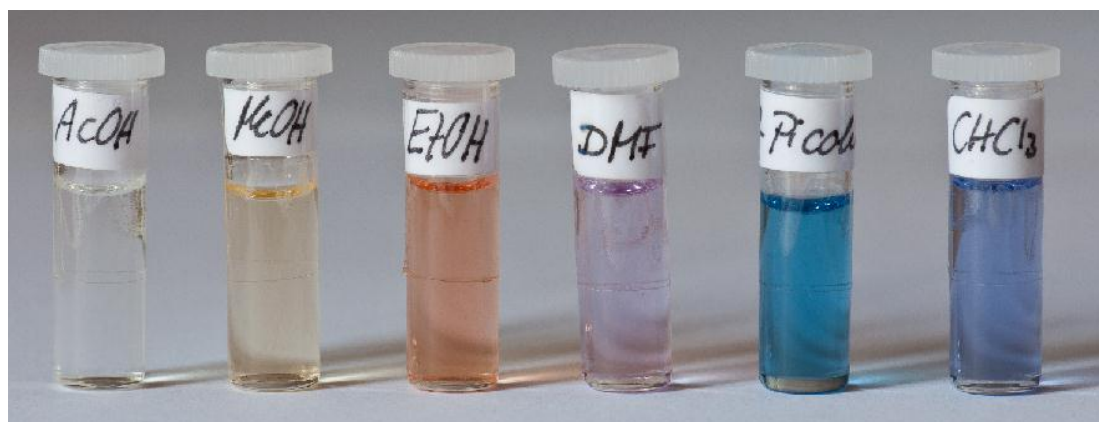
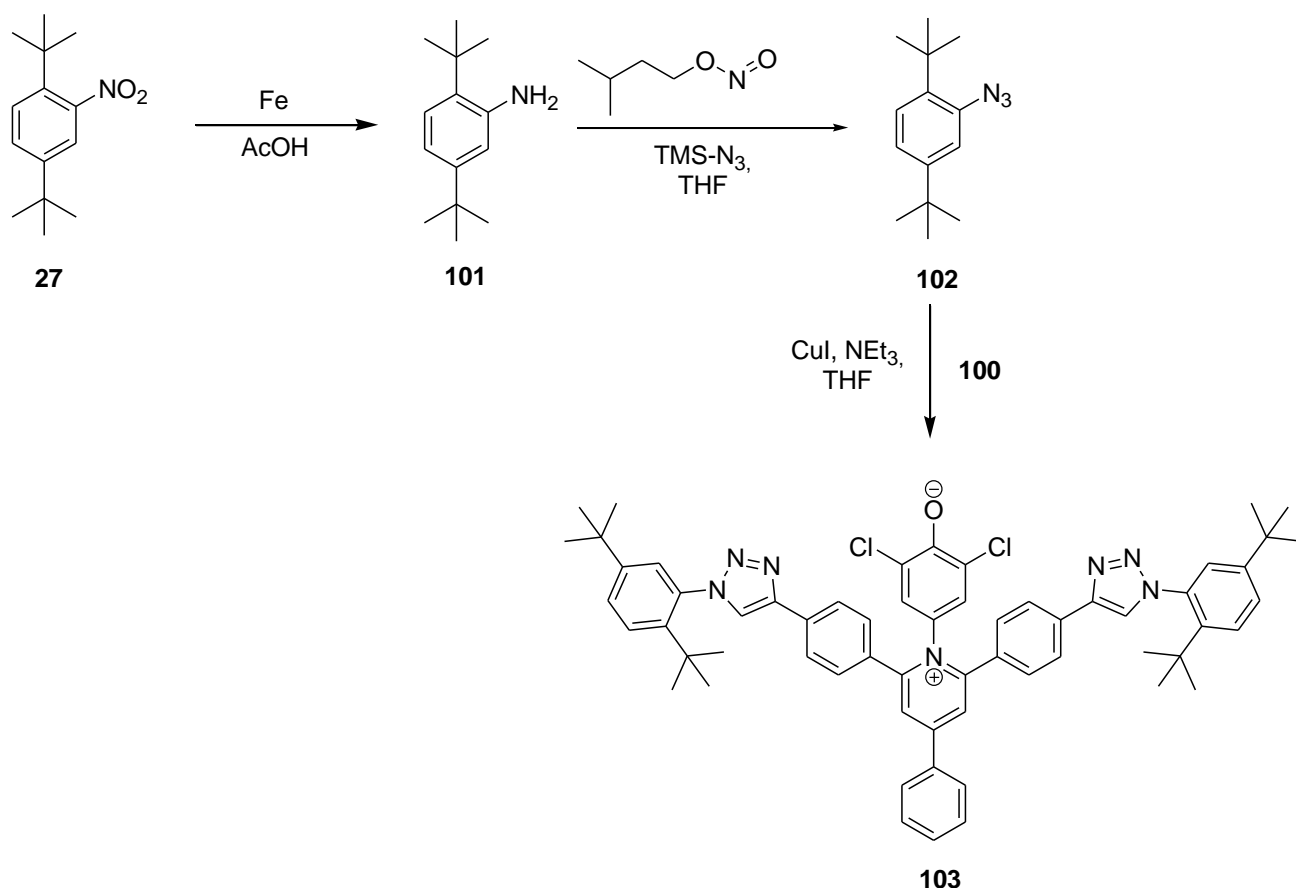


Abbildung 49: oben: Darstellung der Synthese von 1-Azido-2,5-di-*tert*-butylbenzol (**101**) ausgehend von 2,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**99**) und anschließender Clickreaktion mit 4-Phenyl-2,6-di-(4-ethynylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) (**103**).^(58; 59; 32; 56) Unten: **103** gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Cycloaddition mit **100** erfolgte bei 80 °C wegen dessen Schwerlöslichkeit in DMF.⁽³²⁾ Es entstand der lilafarbene Farbstoff **103** mit 43 % Ausbeute elementaranalysenrein. Über hochauflösende Massenspektrometrie konnte die Entstehung von **103** eindeutig nachgewiesen werden. Der Farbstoff liegt laut Protonenspektrum und Elementaranalytik mit einem

Kristallwassermolekül pro Farbstoffmolekül vor. Die erhoffte Steigerung der Löslichkeit wurde allerdings nur teilweise erreicht. In sehr unpolaren Lösungsmitteln ist **103** überhaupt nicht, in polaren Lösungsmitteln meist erst nach längerer Erwärmung löslich.

Durch die Clickreaktion werden in der Peripherie der $E_7(33)$ -Derivate stark elektronegative Gruppen, die Triazole, angebracht. Eine Auswirkung auf das Absorptionsverhalten konnte im Fall von **103** trotzdem kaum festgestellt werden. Im Vergleich mit den maximalen Absorptionwellenlängen der Vorstufe **100** konnten für alle ausgemessenen Lösungsmittel nur Abweichungen um wenige Nanometer festgestellt werden (Liste mit allen verwendeten Lösungsmitteln, den dazugehörigen λ_{max} und Absorptionsenergien siehe Kapitel 6.1.12). Das solvatochrome Verhalten von **103** blieb also auch durch das Anbringen stark elektronegativer Gruppen in *ortho*-Position am Pyridiniumring unverändert erhalten.

Im nächsten Schritt wurde (2-Azidoethyl)benzol (**104**), welches durch S_N2 -Reaktion mit NaN_3 aus 2-Brom-1-phenylethan (**28**) gewonnen wurde ⁽⁶⁰⁾, in einer Clickreaktion mit **100**, ebenfalls in DMF und bei 80 °C, umgesetzt. ⁽³²⁾ Das aus dieser Reaktion erhaltene Rohprodukt ist kaum löslich, weswegen die Verunreinigungen durch Umfällung aus DMF und Umkristallisation entfernt werden mussten, bevor eine abschließende säulenchromatographische Reinigung möglich war. Das daraus resultierende Produkt **105** ist relativ gut in polaren Medien löslich, in unpolaren Lösungsmitteln allerdings nicht (Syntheschema siehe Abbildung 50). Die Synthese gelang mit 16 % Ausbeute. Die Produktentstehung konnte eindeutig mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

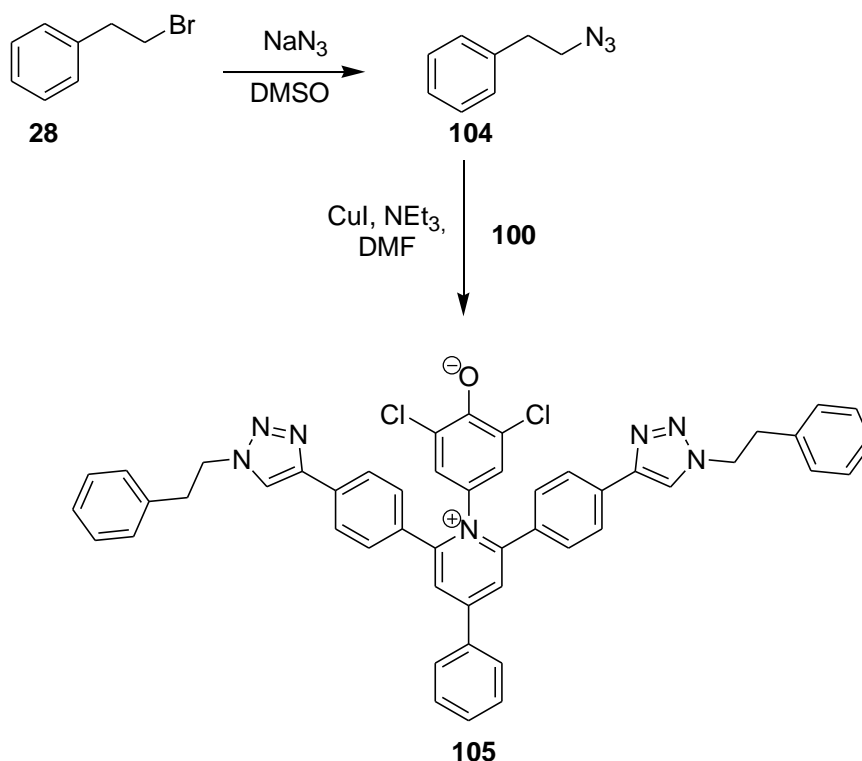


Abbildung 50: Syntheschema zur Darstellung des Azids **104** mit anschließender Cycloaddition an **100**. ^(60; 32; 56)

Auch für Farbstoff **105** konnten im Vergleich mit dem Absorptionsverhalten der Vorstufe **100** nur sehr geringe Unterschiede festgestellt werden. So wurden für alle verwendeten Lösungsmittel nur Verschiebungen um wenige Nanometer beobachtet (Liste aller ausgemessenen Lösungsmittel mit λ_{max} und E_T -Werten in Kapitel 6.1.13). Allerdings gab es im Fall von **105** die Ausnahmen THF, CHCl_3 und Acetonitril, bei denen eine etwas größere hypsochrome Verschiebung um etwa 20 nm beobachtet wurde.

Des Weiteren wurde das Diethinylderivat **100** mit dem, dankenswerterweise von Dr. Simon Kinzel zur Verfügung gestellten, *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**29**) in einer dipolaren Cycloaddition umgesetzt (siehe Abbildung **51**). ⁽³²⁾ Auch hier gelang die Synthese mit 14 % Ausbeute analysenrein.

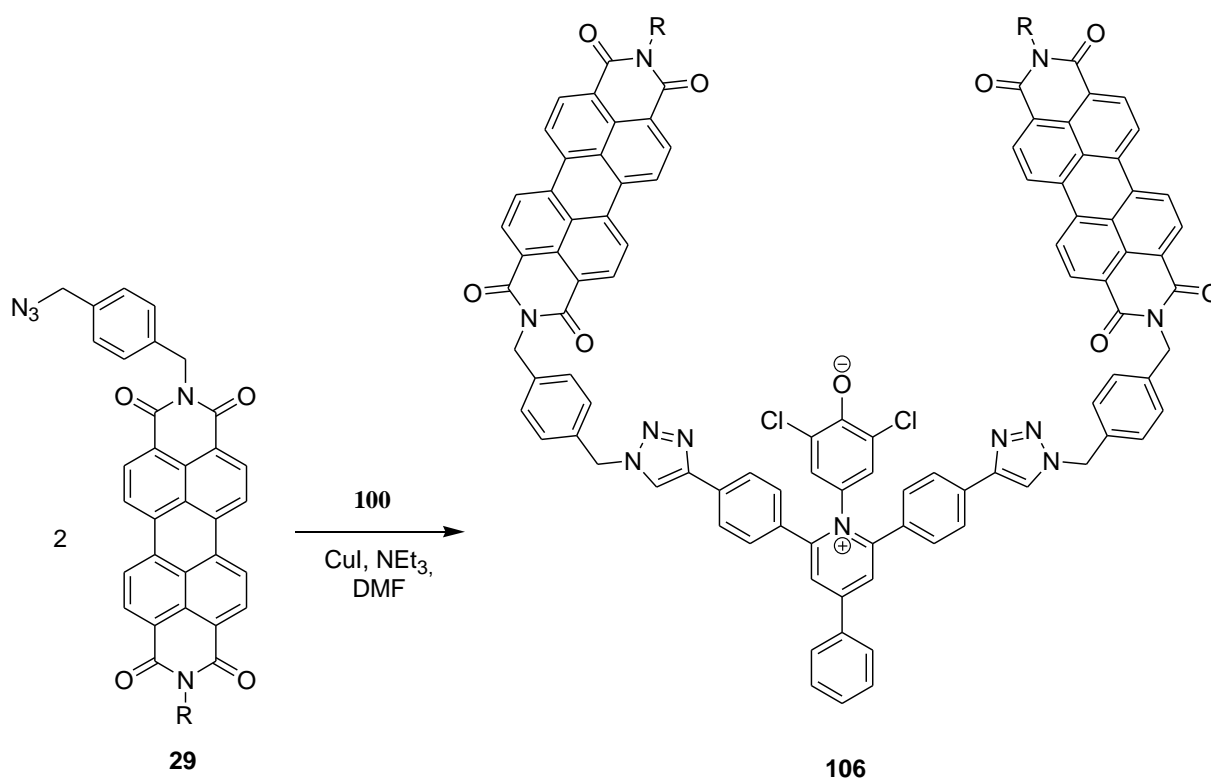


Abbildung 51: Synthese des Trichromophors **106**; (R = 1-Hexylheptyl). ^(32; 56)

Auch Trichromophor **106** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln auf seine spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere die Fluoreszenzeigenschaften, untersucht. Es wurde getestet, ob der, bei den in Kapitel 3.1 vorgestellten E_T -Perylen-Bichromophoren sehr stark auftretende SET, mit gleicher Effizienz auch für den Trichromophor **106** erfolgt oder durch die Verknüpfung über die sehr elektronenarmen Triazole eingeschränkt werden kann. Es sollte dadurch ein weniger effizienter SET von der E_T -Struktur auf den Perylenanteil auftreten. Deswegen wurde **106** in protonierter und in deprotonierter Form jeweils in 13 Lösungsmitteln ausgemessen. Man kann drei Lösungsmittelgruppen nach dem Verhalten von **106** einteilen. In den polar protischen Lösungsmitteln Ethanol, 1-Butanol und 1-Propanol, sowie den polar aprotischen Lösungsmitteln DMSO, Acetonitril und Aceton löste sich sowohl der protonierte, wie auch der deprotonierte Farbstoff schlecht und aggregierte auch bei starker Verdünnung. Die Fluoreszenzquantenausbeute lag für den deprotonierten Trichromophor jeweils zwischen 1 % und 9 %, für die durch TFA protonierte Form von **106** wurden Quantenausbeuten zwischen 7 % und 24 % beobachtet. Die niedrigen Quantenausbeuten sind wahrscheinlich in diesen Fällen vor allem auf Aggregationen zurückzuführen, bzw. für den Fall des DMSO zusätzlich auf einen SET vom Lösungsmittel auf den Trichromophor. Vermutlich kommt es sogar zu einer intramolekularen Aneinanderlagerung der beiden

Peryleneinheiten, da auch keine Verbesserung des Aggregationsverhaltens bei höherer Verdünnung festgestellt werden konnte.

Die zweite Gruppe der ausgemessenen Lösungsmittel bilden Toluol und THF. In diesen löst sich der deprotonierte Farbstoff ebenfalls schlecht, es zeigt sich eine starke Aggregation mit Quantenausbeuten von jeweils 6 %. Die durch TFA protonierte Form löst sich dagegen besser in diesen beiden Lösungsmitteln, die Aggregation wird weitestgehend aufgehoben und man kann Fluoreszenzquantenausbeuten von 68 % in THF bzw. 17 % in Toluol bestimmen.

Die dritte Gruppe Solventien besteht aus Dichlormethan, Chloroform, DMF und 1,4-Dioxan. Farbstoff **106** zeigt in diesen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit, sowohl in seinem protonierten wie auch deprotonierten Zustand. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen für die deprotonierte Form zwischen 33 % (DMF) und 74 % (1,4-Dioxan). Die wiederum durch TFA protonierte Form von **106** liefert Quantenausbeuten zwischen 54 % (DMF) und 76 % (1,4-Dioxan, CHCl₃ und CH₂Cl₂). In

Tabelle 4 sind die Fluoreszenzquantenausbeuten von **106** in allen ausgemessenen Lösungsmitteln aufgelistet.

Lösungsmittel	106 + TFA Φ [%]	106 + DBU Φ [%]
MeOH	Ø	Ø
EtOH	8	6
1-PrOH	13	9
1-BuOH	14	6
Acetonitril	19	5
DMSO	7	1
Aceton	24	9
DMF	54	33
CH ₂ Cl ₂	76	51
CHCl ₃	76	66
THF	68	6
1,4-Dioxan	76	74
Toluol	17	7

Tabelle 4: Fluoreszenzquantenausbeuten [%] der protonierten und der deprotonierten Formen des Trichromophors 106 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Vergleicht man die für **106** erhaltenen Quantenausbeuten mit den für die Farbstoffe **54** und **58** (besprochen in Kapitel 3.1) bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten fällt auf, dass die Fluoreszenz der deprotonierten Form von **106** für die Lösungsmittel der dritten Gruppe DMF, CHCl_3 und CH_2Cl_2 um etwa jeweils 10 % höher ist, als die für die deprotonierten Farbstoffe **54** und **58** bestimmte. Die Quantenausbeuten für 1,4-Dioxan stimmen in etwa überein. Dagegen ist die Fluoreszenz der protonierten Form von **106** in allen Lösungsmitteln um etwa 25 % niedriger als die für **54** und **58** gemessene, die annähernd an 100 % lag. Daraus lässt sich schließen, dass die SET-Prozesse, die wahrscheinlich bei den deprotonierten Farbstoffen **54** und **58** für die niedrigen Quantenausbeuten verantwortlich waren, hier eingeschränkt sind.

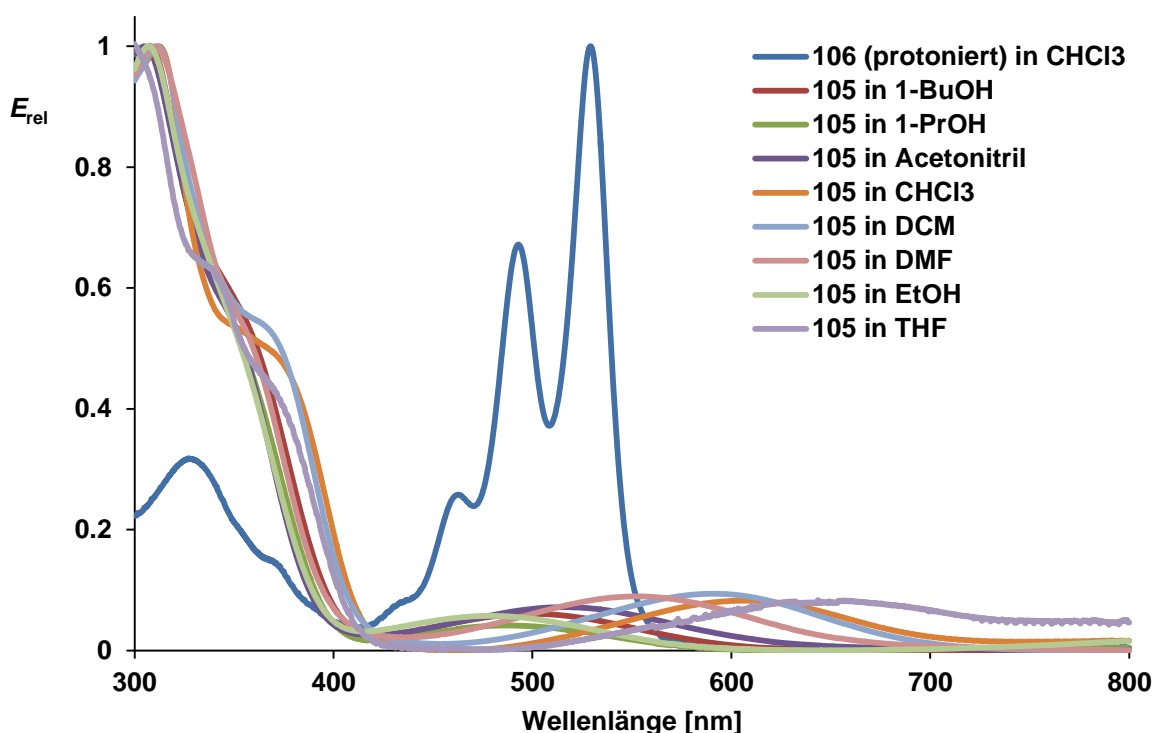


Abbildung 52: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Trichromophor 106 (protonierte Form) in CHCl_3 , überlagert von den UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs 105 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Andererseits kann die erniedrigte Quantenausbeute des Trichromophors **106** auch nicht durch FRET-Effekte zwischen der solvatochromen Bande der E_T -Struktur und der Peryleneinheit erklärt werden, da sonst die Quantenausbeuten des protonierten Farbstoffs annähernd 100 %

betragen müssten. Auch ein Vergleich des für **106** bestimmten UV/Vis-Spektrums in CHCl_3 mit den UV/Vis-Spektren des als Referenz verwendeten Farbstoffs **105** (siehe Abbildung 52) würde höhere Quantenausbeuten v. a. für 1,4-Dioxan vermuten lassen, da es hier zu keiner Überlagerung der beiden Absorptionsbanden mehr kommen sollte (eine genaue Bestimmung der Lage der solvatochromen Absorptionsbande war wegen Unlöslichkeit von **105** in 1,4-Dioxan nicht erfolgreich).

Die erniedrigten Quantenausbeuten des deprotonierten Trichromophors lassen sich vermutlich auf lösungsmittelabhängige Aggregationseffekte zurückführen. In Abbildung 53 sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der deprotonierten Form von **106** in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Chloroform, DMF und 1,4-Dioxan dargestellt. Hier kann beobachtet werden, dass die UV/Vis-Bande bei 490 nm lösungsmittelabhängig in der Intensität variiert, was auf unterschiedlich starke Aggregationseffekte in den verschiedenen Lösungsmitteln zurückzuführen ist.

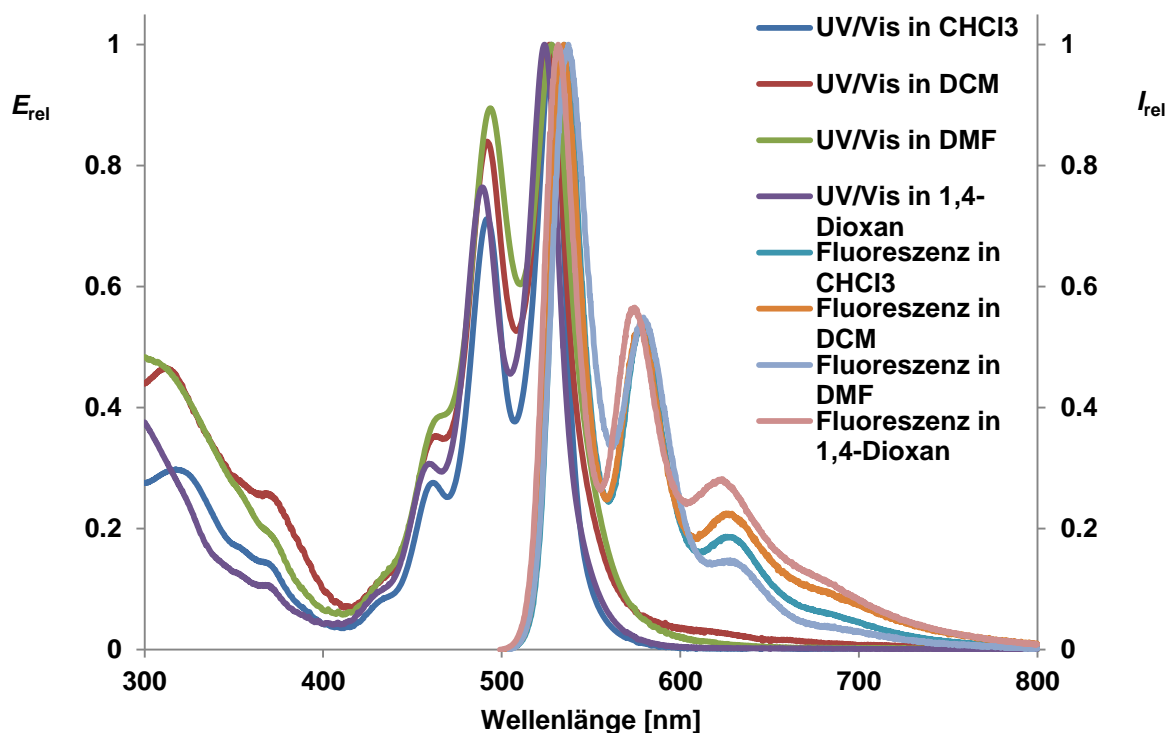


Abbildung 53: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des deprotonierten Trichromophors **106** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Auch der Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren der protonierten Form von **106** (siehe Abbildung 54) zeigt unterschiedlich starke, lösungsmittelabhängige Aggregationseffekte, durch welche es zu der beobachteten Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute kommt.

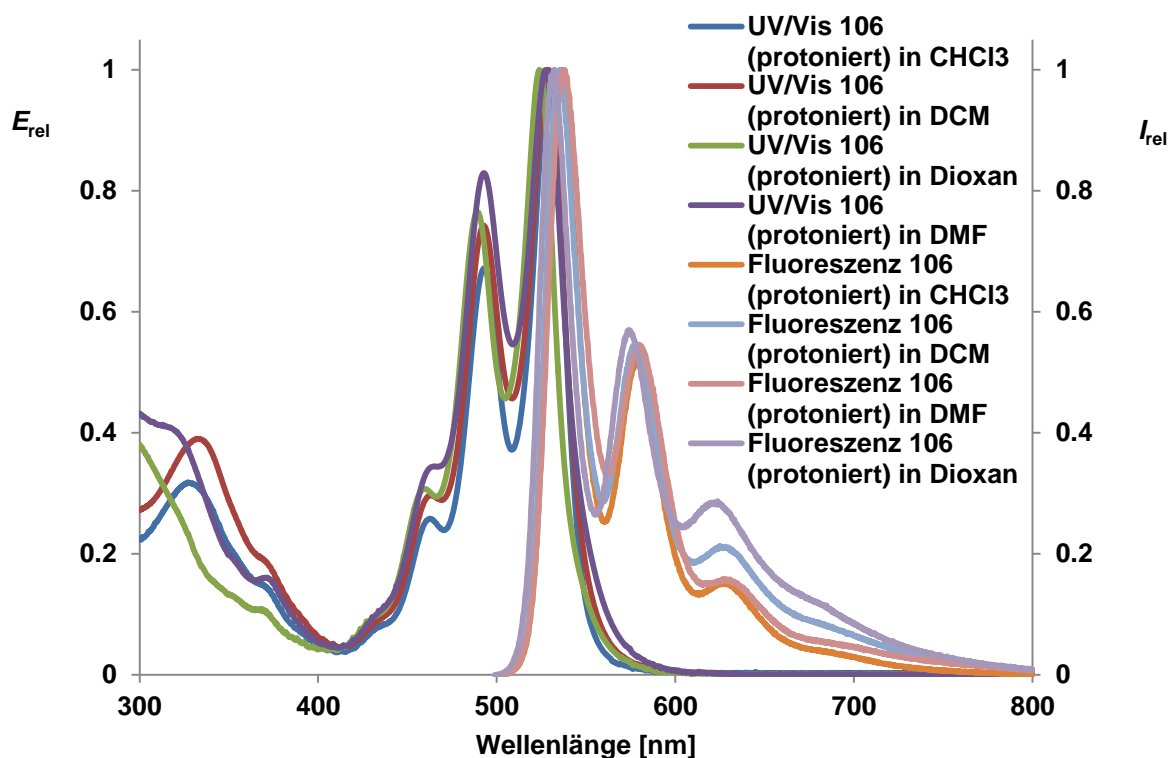


Abbildung 54: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der protonierten Form des Trichromophors **106** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Fluoreszenzanregungsspektren der protonierten und der deprotonierten Form von Trichromophor **106** legen nahe, dass die Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute der protonierten Form in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Chloroform durch FRET-Prozesse zwischen des protonierten E_T -Struktur und der Peryleneinheit zustande kommt. In Abbildung 55 sind die entsprechenden Spektren dargestellt.

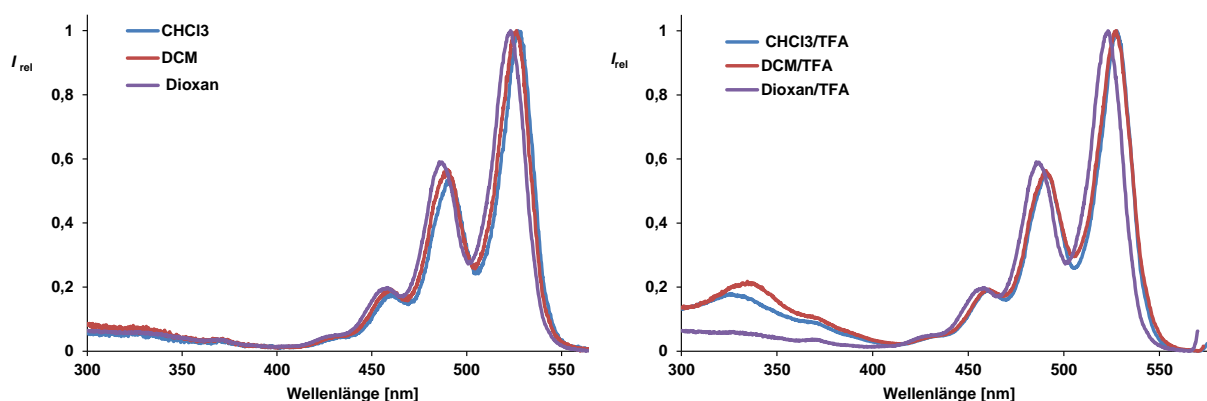


Abbildung 55: Fluoreszenzanregungsspektren des deprotonierten Trichromophors **106** (links) und des protonierten Trichromophors **106** (rechts) im Vergleich.

In den Lösungsmitteln Chloroform und Dichlormethan lässt sich in den Fluoreszenzanregungsspektren für die protonierte Struktur von **106** eine zusätzliche Absorptionsbande zwischen 300 - 400 nm beobachten. Diese entspricht der Absorptionsbande des E_T -Anteils des Trichromophors. Es kommt also zu FRET-Prozessen zwischen der protonierten E_T - und der Peryleneinheit, was zu einer Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeuten der protonierten Form in Chloroform und Dichlormethan um 10 bis 20 %, im Vergleich mit der deprotonierten Struktur, führt. Für 1,4-Dioxan sind solche Prozesse nicht zu beobachten, was in Übereinstimmung mit der Fluoreszenzquantenausbeute steht, welche sowohl für den deprotonierten wie auch für den protonierten Chromophor bei ca. 75 % liegt.

3.3.2 Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition in der Peripherie von $E_T(33)$ -Derivaten in einem Metal-Organic-Framework

Wie unter 3.3 beschrieben, sollte **100** zusammen mit einem sterisch anspruchsvollen Azid in einen MOF eingeschleust werden, um dort in einer Clickreaktion zu reagieren und durch die so erfolgte Vergrößerung in den Poren eingeschlossen zu sein.

Wegen den relativ hohen Produktausbeuten von **103** wurde versucht eine Clickreaktion zwischen **100** und 2-Azido-1,4-di-*tert*-butylbenzol (**102**) in der MOF-Struktur

NH₂-MIL-101(Al) durchzuführen. NH₂-MIL-101(Al) ist farblos und besitzt eine hohe thermische (bis ca. 370 °C) und chemische Stabilität, die innere BET-Oberfläche beträgt 2100 m²/g. Es gibt zwei unterschiedliche Poren, deren Fensteröffnungen 12 Å bzw. 16 Å groß sind.⁽⁶¹⁾ Durch DFT-Rechnung (B3-LYP) wurden die molekularen Dimensionen von Farbstoff **103** bestimmt (siehe Abbildung 56), welcher eine fast planare zweidimensionale Struktur mit einer Höhe von 16 Å und einer Breite von etwa 30 Å aufweist. Es sollte also auf jeden Fall zu einem festen Einschluss von Farbstoff **103** in den Poren mit der kleineren Fensteröffnung kommen.

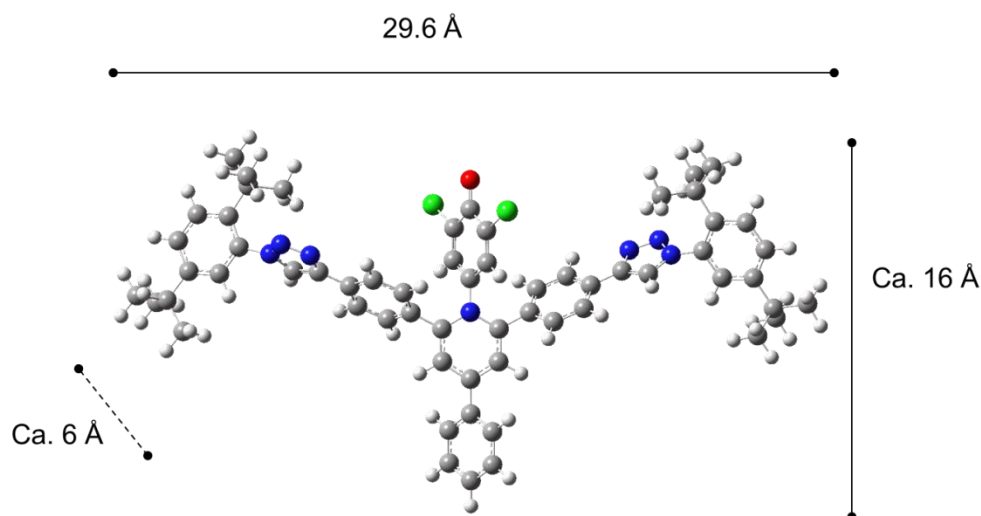


Abbildung 56: DFT-Rechnung (B3-LYP) von **103** mit molekularen Dimensionen.

Der Farbstoff **100** wurde zusammen mit NH₂-MIL-101(Al) in DMF mehrere Tage bei 80 °C gerührt, um eine vollständige Diffusion des Farbstoffs durch das gesamte MOF-Gerüst sicher zu stellen. Anschließend wurde **102** in zwanzigfachem Überschuss zugegeben und wiederum mehrere Tage bei 80 °C gerührt. Durch Zugabe von Na-Ascorbat und CuSO₄ sollte innerhalb eines Tages bei 80 °C die (2+3)-Cycloaddition erfolgen.⁽⁶²⁾ Nach der Aufarbeitung konnte keine Färbung des MOFs beobachtet werden, auch nach der Auflösung des MOFs durch 2 M NaOH und anschließender Analyse des Rückstandes konnten keinerlei Hinweise auf Farbstoff, der im MOF eingeschlossen war, festgestellt werden. Das Ablaufen der Clickreaktion in dem Reaktionsgemisch an sich wurde durch massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung und Beobachtung des Produktsignals für **103** sichergestellt.

Da die postsynthetische Modifikation von $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ eventuell wegen einem zu großen Ausmaß des Edukts nicht gelang, wurde versucht den Farbstoff während der Synthese in den MOF einzuschleusen (vergleiche Abbildung 57). Auch hier handelt es sich um ein neuartiges Konzept zur Funktionalisierung von MOF-Strukturen. Gegenüber der oben beschriebenen postsynthetischen Modifizierung kann hier der fertige Farbstoff in gereinigter Form eingesetzt werden, so dass später keine Reste des Kupferkatalysators oder bei der Reaktion anfallende Nebenprodukte wieder aus dem MOF-Netzwerk entfernt werden müssen. Desweiteren werden unerwünschte Nebenreaktionen an der Struktur des MOFs und damit eventuelle Veränderungen in den Eigenschaften vermieden.

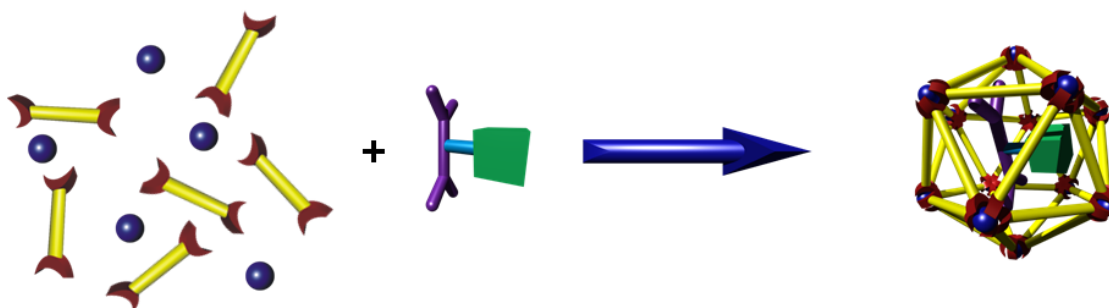
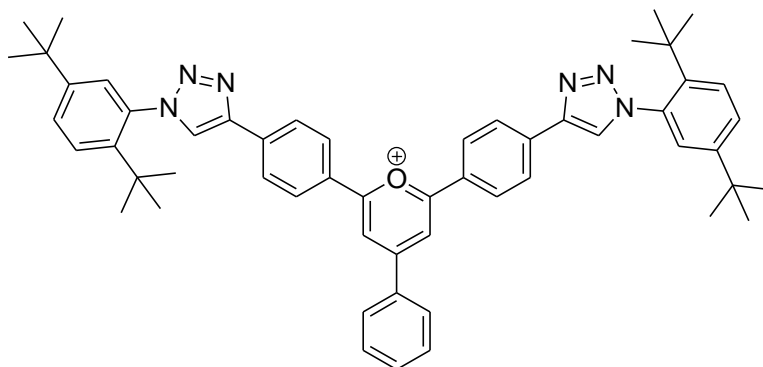


Abbildung 57: Funktionalisierungskonzept zur Einschleusung eines E_7 -Farbstoffs in UiO-66 während der Synthese.

Zur Realisierung dieses Konzepts wurde **103** direkt in die Reaktionsmischung während der Synthese des MOFs zugegeben.⁽⁶¹⁾ Nach der Aufarbeitung zeigte $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ eine stark gelbe Farbe, ebenso wie die Reaktionslösung. Zur Analyse wurde der MOF wiederum mit 2 M NaOH aufgelöst und der Rückstand, sowie die Reaktionslösung massenspektrometrisch untersucht. In beiden Untersuchungen konnte kein Nachweis mehr für den Farbstoff **103** gefunden werden. Stattdessen wurde in beiden Analysen nur das Signal für das Pyryliumderivat **30** gefunden (siehe Abbildung 58), welches für die intensive gelbe Färbung verantwortlich war.



30

Abbildung 58: Struktur von 30.

Das Prinzip des Einbringens eines Farbstoffs in ein MOF-Gerüst während der Synthese des MOFs wurde im Folgenden weiterverfolgt. Wegen der anscheinend zu harschen Reaktionsbedingungen und der dadurch bedingten Zersetzung von **102** wurde die MOF-Struktur NH₂-MIL-101(Al) gegen den unter milderen Reaktionsbedingungen darzustellenden MOF UiO-66 ausgetauscht.⁽⁶³⁾ Bei UiO-66 handelt es sich um eine auf Zirkoniumclustern basierende MOF-Struktur der allgemeinen Formel Zr₆(OH)₄O₄(Terephthalat)₆. Die anorganische SBU besteht hier aus einem oktaedrischen Zr₆-Metallcluster, in dem die Zirkoniumionen über μ_3 -O und μ_3 -OH miteinander verbrückt sind. Die einzelnen Metall-Sauerstoffcluster sind über den organischen Linker, Terephthalat, an den Kanten miteinander verknüpft. Jedes Zirkoniumion ist so mit einer quadratisch-antiprismatischen Koordinationssphäre achtfach durch Sauerstoffatome koordiniert. Wobei die eine Quadratfläche jeweils durch die Sauerstoffe der verbrückenden μ_3 -O und μ_3 -OH-Gruppen, die andere durch die Carboxylatgruppen des Terephthalats gebildet wird (siehe Abbildung 59). Die farblose MOF-Struktur ist chemisch und thermisch stabil. Ihre innere Langmuir-Oberfläche lässt sich auf 1187 m²/g bestimmen. Die Porenöffnungen haben eine dreieckige Form und eine durchschnittliche Größe von 6 Å.⁽⁶³⁾

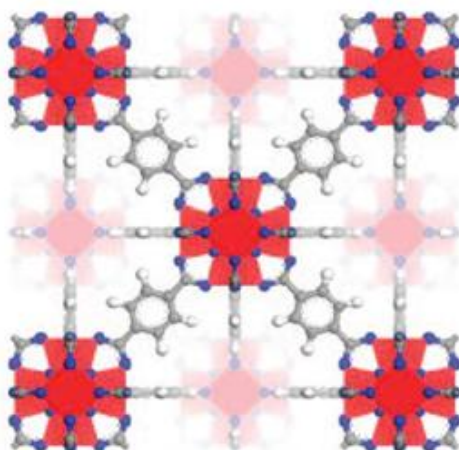


Abbildung 59: Strukturausschnitt der MOF-Struktur UiO-66.

Wegen der kleineren Fensteröffnungen und Käfige wurde der Chromophor **102** gegen das kleinere $E_T(33)$ -Derivat **107** ausgetauscht. Die molekularen Ausmaße von **107** wurden ebenfalls in einer DFT-Rechnung (B3-LYP) bestimmt (siehe Abbildung 60). Durch die nahezu quadratische zweidimensionale Struktur von **107** mit einer Höhe und einer Breite von jeweils 16 Å dürfte es zu keiner Auswaschung des Farbstoffs aus der MOF-Struktur UiO-66 kommen, da deren Fensteröffnungen um 10 Å kleiner ist als die molekularen Dimensionen des Chromophors.

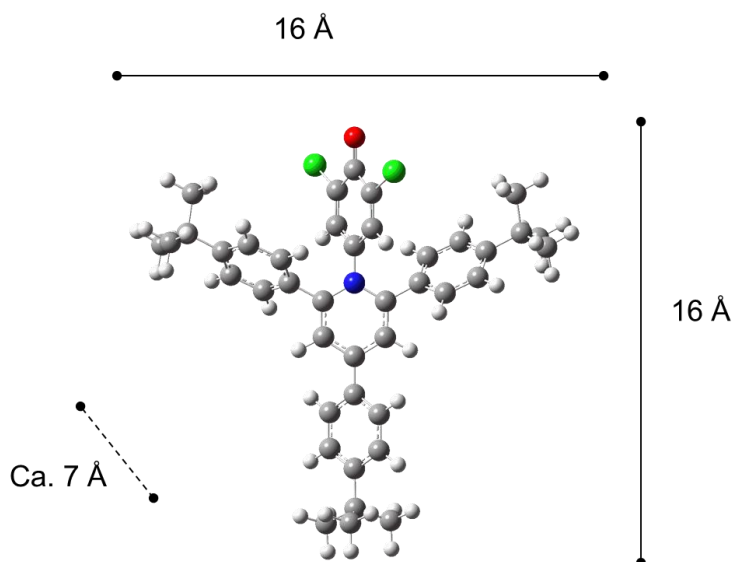


Abbildung 60: DFT-Rechnung (B3-LYP) des Chromophors **107** mit den berechneten molekularen Dimensionen.

Der Farbstoff **107** wurde in einer einstufigen Synthese aus dem Pyryliumsalz **31** und 4-Amino-2,6-dichlorphenol dargestellt (siehe Abbildung 61).^(16; 29)

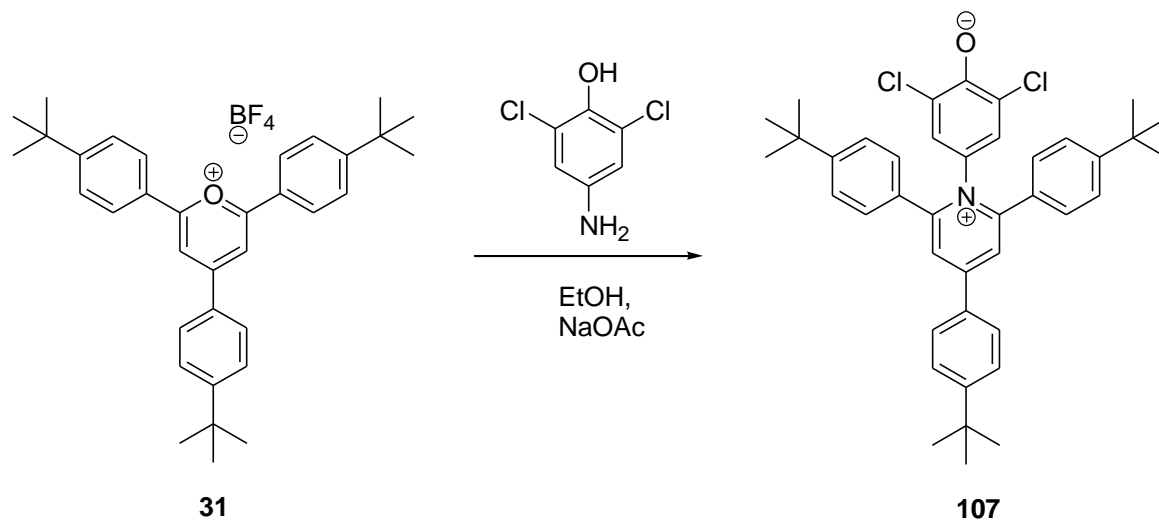


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Synthese des $E_T(33)$ -Derivats **107**.^(16; 29)

Durch die *tert*-Butylgruppen weist **107** eine hohe Löslichkeit, auch in stark unpolaren Medien, auf. In Kapitel 6.1.14 sind die spektroskopischen Daten des reinen Betains in allen ausgemessenen Lösungsmitteln aufgelistet. Das Absorptionsverhalten von **107** weicht nur um wenige Nanometer vom Absorptionsverhalten des $E_T(33)$ -Betains ab, kann aber in stark unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Ether oder Chlorbenzol, ausgemessen werden.

Die Synthese von UiO-66 mit eingeschlossenem Farbstoff wurde nach bekannter Literaturvorschrift⁽⁶³⁾ durchgeführt, in das Reaktionsgemisch wurde nur zusätzlich ein Äquivalent des Betains **107** zugefügt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Ethanol konnte ein gelber Feststoff erhalten werden. Dieser wurde acht Stunden mit Chloroform extrahiert. Mit Fluorid wurde die MOF-Struktur aufgelöst und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht. Der dabei isolierte Farbstoff konnte als Betain **107** identifiziert werden. Desweiteren konnte durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie der Einschluss des Farbstoffs **107** in die MOF-Struktur UiO-66 belegt werden. Wie in Abbildung 62 zu sehen, zeigt der reine MOF UiO-66 keine Fluoreszenz (türkisfarbene Linie) im ausgemessenen Bereich, auch eine Absorption ist nicht zu beobachten. Die mit dem Betain **107** funktionalisierte UiO-66-Struktur (im Folgenden als UiO-66+**107** bezeichnet) dagegen absorbiert sehr deutlich in dem Bereich um 330-350 nm (blaue Linie). Daneben lässt sich

auch eine deutliche Fluoreszenz um 550 nm beobachten (pinkfarbene Linie), diese deutet darauf hin, dass der Farbstoff im Inneren der MOF-Poren in protonierter Form vorliegt.

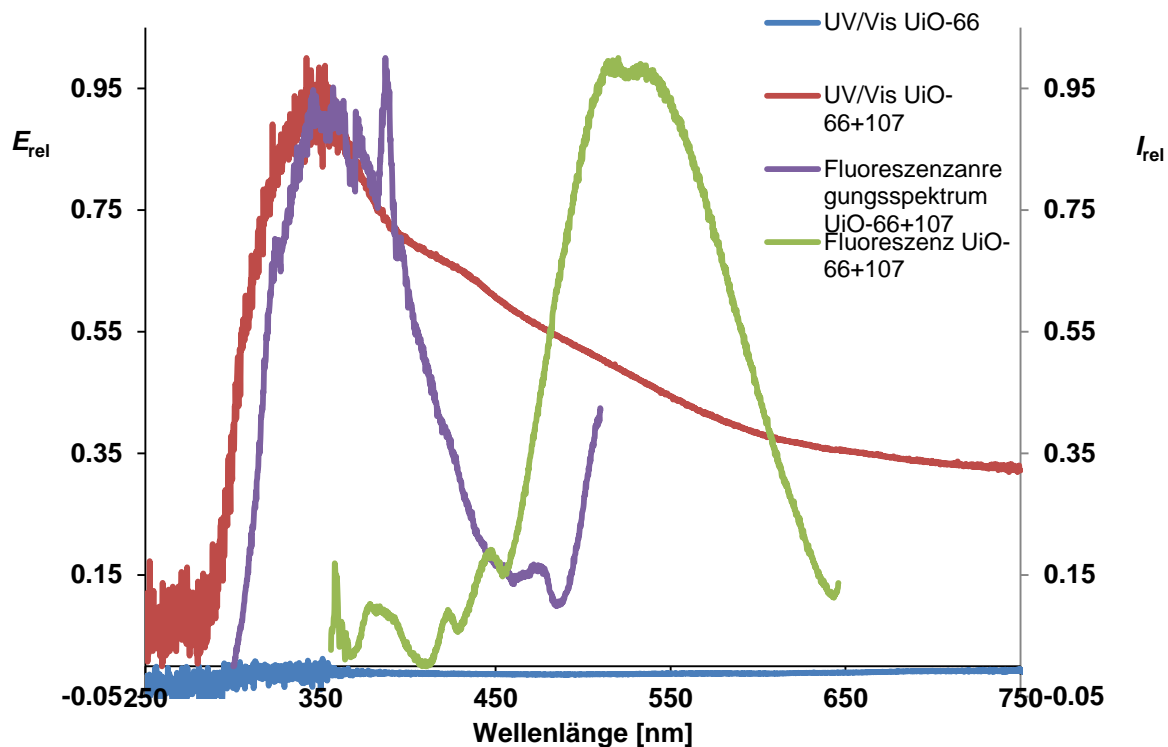


Abbildung 62: UV/Vis-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von UiO-66+107; UV/Vis-Spektrum des reinen MOFs UiO-66.

Zum Vergleich wurde der reine Farbstoff **107** in seiner protonierten Form ebenfalls UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch ausgemessen (siehe Abbildung 63). Zu bemerken ist dabei, dass die Absorption von **107** (protonierte Form) in CHCl_3 , wie die Absorption von **107** in UiO-66, ihr Maximum bei ca. 340 nm besitzt. Die Fluoreszenz der protonierten Form des gelösten Chromophors **107** dagegen ist im Verhältnis des in UiO-66 eingeschlossenen Farbstoffs um ca. 60 nm hypsochrom verschoben.

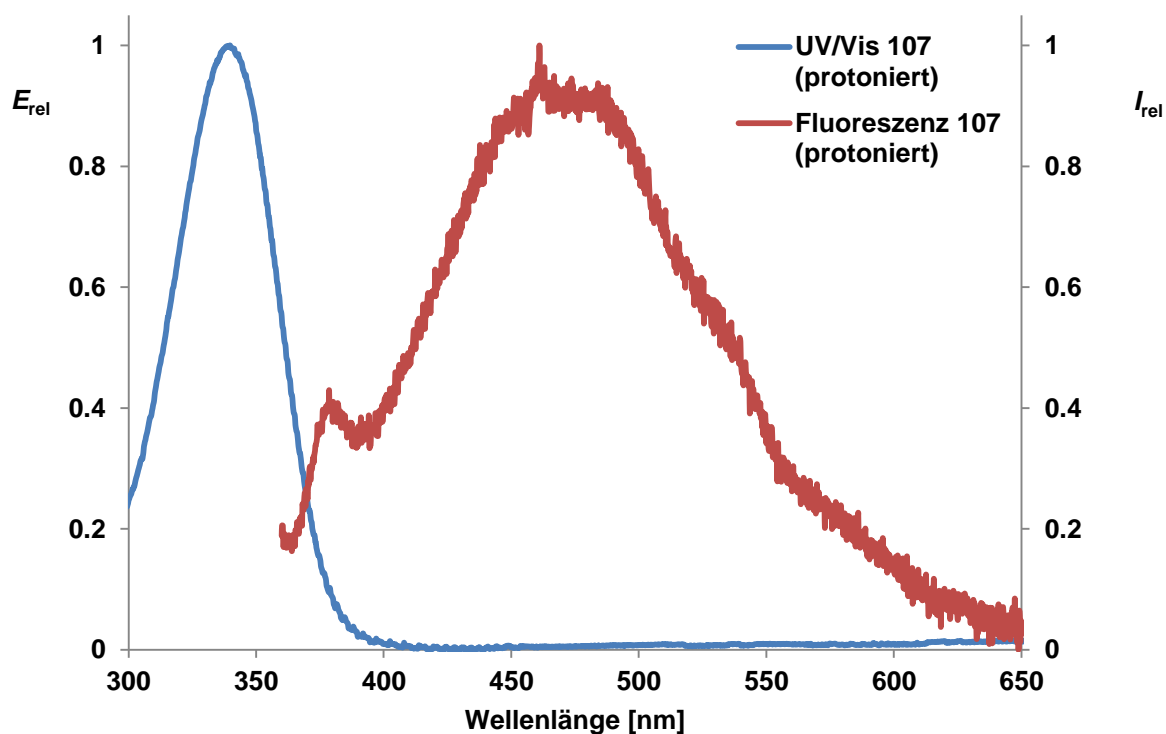


Abbildung 63: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum der protonierten Form von **107** in CHCl_3 .

Durch XRD-Messung konnte gezeigt werden, dass ein Einschluss des Betains **107** nicht zu einer nennenswerten Abnahme der Kristallinität der MOF-Struktur führt (siehe Abbildung 64). Beide Spektren zeigen die für die UiO-66-Struktur charakteristischen Signale, nur die Bande bei etwa 7° erfährt auf Grund des eingelagerten Betains **107** eine leichte Verbreiterung.

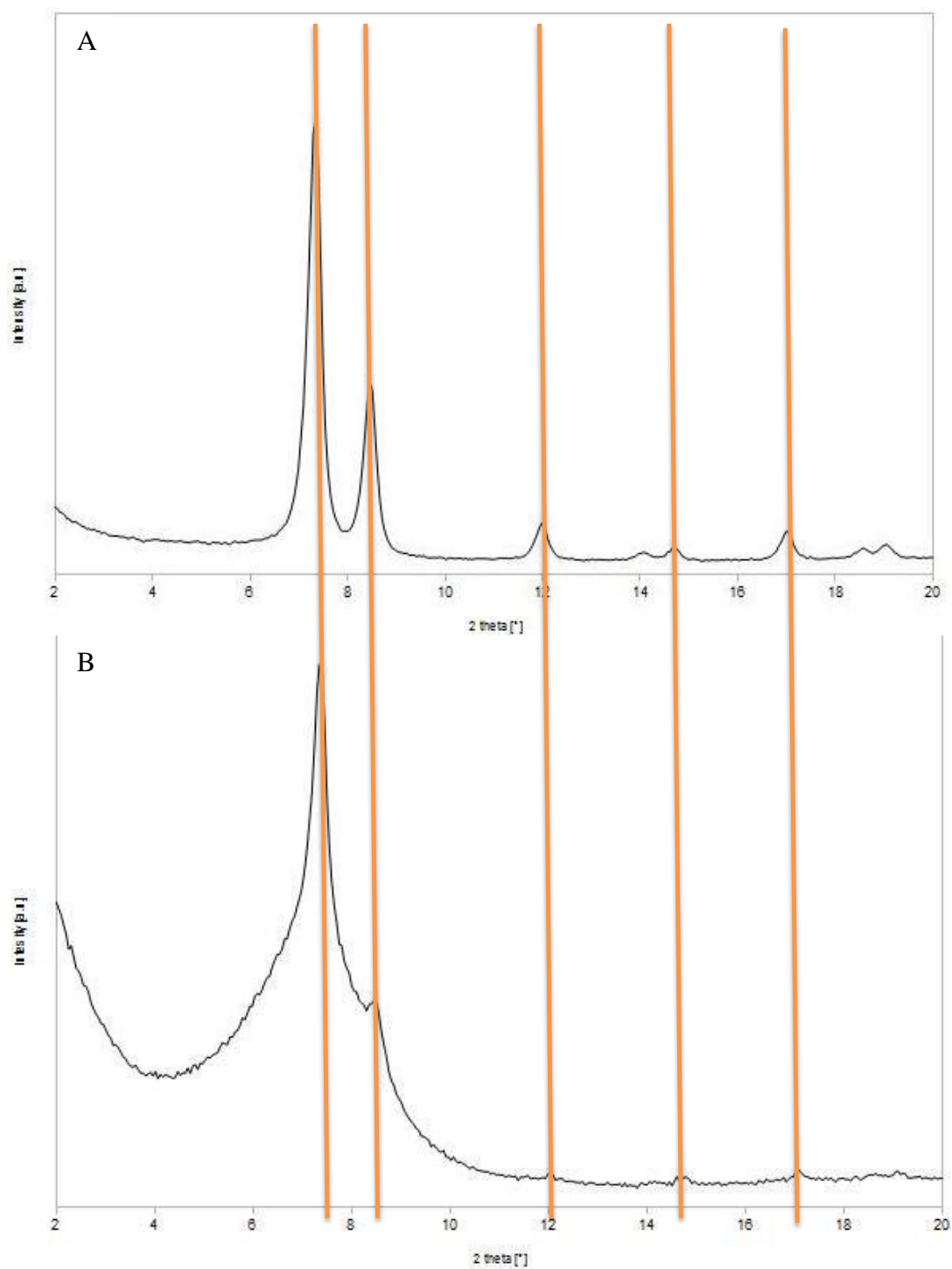


Abbildung 64: XRD-Messung des reinen MOF UiO-66 (A) im Vergleich mit der XRD-Messung der MOF-Struktur UiO-66+107 (B).

Vergleicht man die IR-Spektren des reinen MOFs UiO-66, des reinen Farbstoffs **107** und des MOFs UiO-66+**107** (siehe Abbildung 65), beobachtet man für UiO-66+**107** eine Überlagerung der IR-Spektren der beiden isolierten Komponenten. Besonders deutlich tritt dies im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} hervor. Hier kommt es zu einer Überlagerung der beiden Carboxylatschwingungen der MOF-Struktur bei 1650 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} und der Schwingungen des Pyridiniumrings von **107** bei 1500 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} und so zu einer deutlichen Verbreiterung der Signalbande. Leider liegen alle charakteristischen Schwingungsbanden der beiden Komponenten im gleichen Bereich, so dass die IR-Banden des Farbstoffs alle durch die IR-Banden des MOFs überdeckt werden.

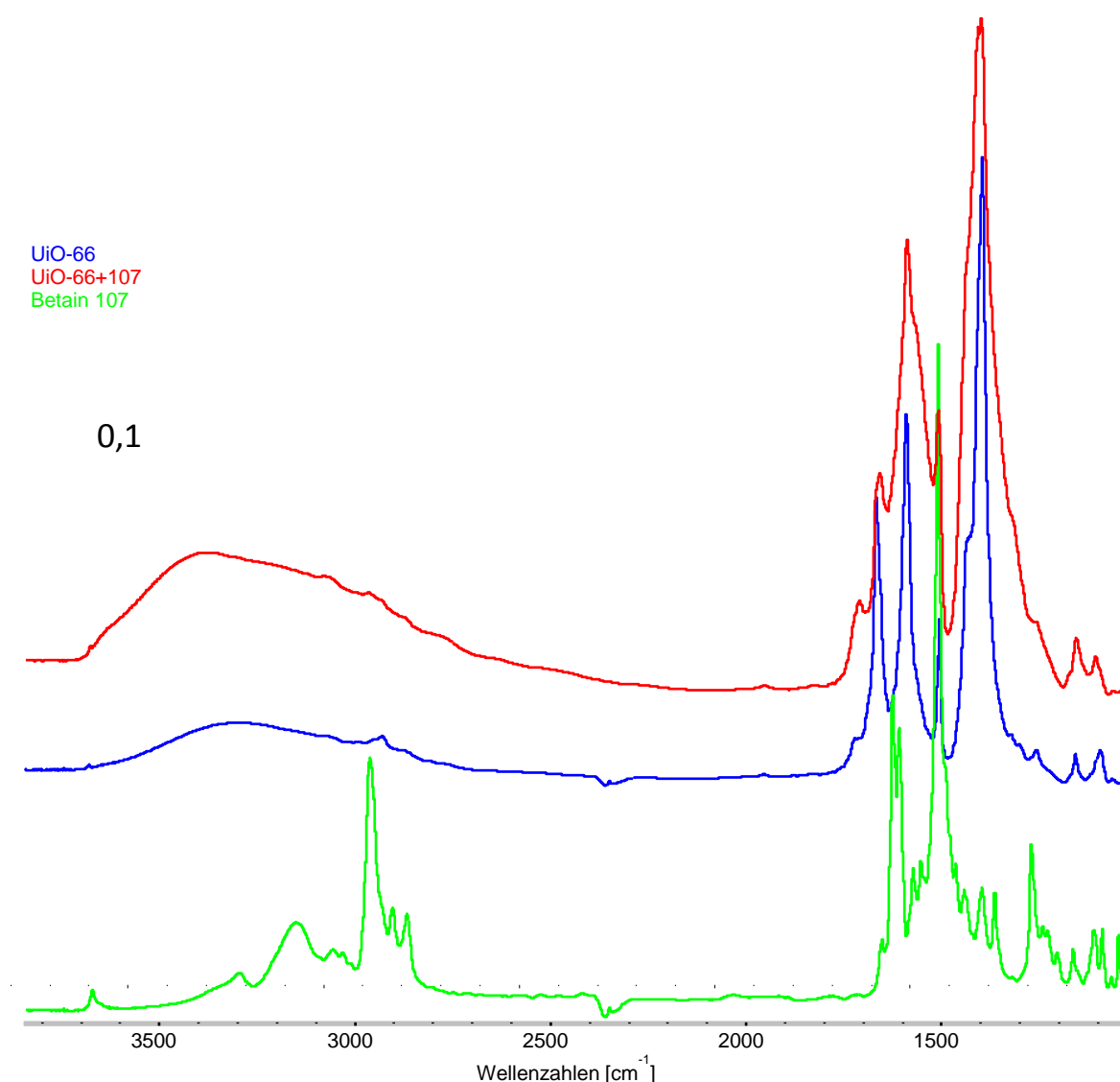


Abbildung 65: Vergleich der IR-Spektren des reinen Chromophors **107** (grün), des reinen MOFs UiO-66 (blau) und des UiO-66+**107**.

Eine thermogravimetrische Analyse des funktionalisierten MOFs UiO-66 wurde unter Luftatmosphäre von 25 °C bis 900 °C mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Wie in Abbildung 66 zu sehen, erfolgt eine Masseabnahme bis ca. 430 °C um etwa 25 %, welche durch das Verdunsten von in der MOF-Struktur eingelagerten Lösungsmittelmolekülen sowie der Zersetzung der Farbstoffmoleküle zu erklären ist. Ab 460 °C erfolgt eine Zersetzung der MOF-Struktur. Die für die funktionalisierte MOF-Struktur UiO-66 bestimmte thermogravimetrische Analyse unterscheidet sich kaum von der analogen Analyse für den reinen MOF UiO-66 ⁽⁶³⁾.

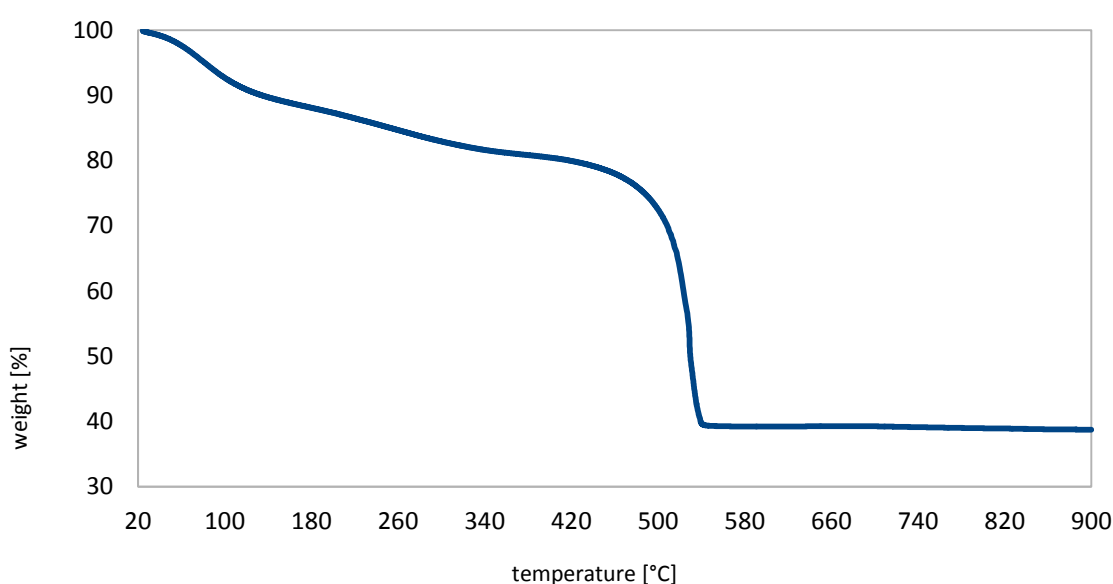


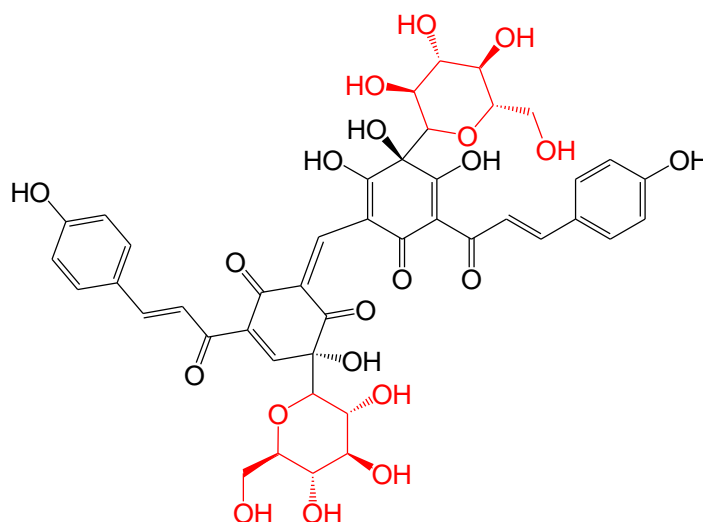
Abbildung 66: Thermogravimetrische Analyse von UiO-66+107.

Eine Deprotonierung und Färbung der MOF-Struktur gelang weder mit ammoniakalischer THF-Lösung (0.5 M) noch mit in Chloroform verdünntem DBU. Bei Anwendung stärkerer Basen wurde eine Zersetzung des MOFs beobachtet. Der dargestellte neue MOF kann trotzdem als Beleg dafür gelten, dass das Ship-in-a-bottle-Modell auf MOF-Strukturen anwendbar ist.

3.4 Synthese von Kohlenhydrat-Perylenverbindungen

Wasserlösliche Farbstoffe sind für verschiedene Anwendungen interessant. So würden z. B. wasserlösliche Azofarbstoffe der Textilindustrie ein umweltfreundlicheres und preiswerteres Färben von Kleidungsstücken ermöglichen, da keine problematischen chemischen Zusätze während des Färbevorgangs mehr nötig wären.⁽⁶⁴⁾ Auch in der biochemischen Grundlagenforschung sind wasserlösliche, photostabile und stark fluoreszierende Farbstoffe interessant, um durch Fluoreszenzspektroskopie oder Einzelmolekülspektroskopie Vorgänge in Zellen beobachten zu können. Für diese Anwendung bieten sich Perylenfarbstoffe, wegen ihrer großen chemischen und photochemischen Stabilität, wegen ihrer starken Fluoreszenz und ihrem hohen Extinktionskoeffizienten besonders an.^(9; 10; 11) *H. Langhals et al.* gelang es, wasserlösliche Perylene, durch das Anbringen mehrerer geladener organischer Reste (wie z. B. Sulfonsäure- oder Carboxylatgruppen) am aromatischen Perylenkörper, zu erhalten.⁽⁶⁵⁾ Auch durch das Anbringen stark hydrophiler organischer Reste, wie Polyethylengruppen, konnte Wasserlöslichkeit erreicht werden. Problematisch ist bei diesen Chromophoren allerdings eine Aggregation im wässrigen Medium, die durch das ausgedehnte hydrophobe π -System der Perylene zustande kommt. Ein weiterer Nachteil ist die daraus resultierende relativ geringe Fluoreszenzquantenausbeute dieser Farbstoffe, die maximal bei 40 % liegt.⁽¹²⁾ Außerdem konnten von *T. Pust*⁽⁶⁶⁾ wasserlösliche, stark fluoreszierende Perylen-Nanopartikel durch kovalente Bindung von Perylenderivaten an Polyvinylalkohol dargestellt werden. Hier liegen allerdings keine einzelnen in Wasser gelösten Moleküle vor, sondern in Wasser dispergierte Nanostrukturen.

In der Natur wird die Wasserlöslichkeit von Molekülen oft durch eine Kopplung mit Kohlenhydraten erhöht. So beobachtet man auch durch Kohlenhydratreste wasserlösliche Farbstoffe, wie z. B. Carthamin **(32)**:



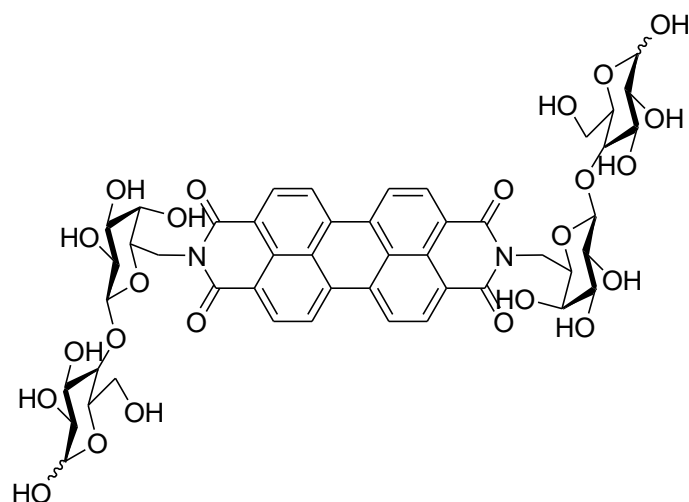
32

Abbildung 67: Carthamin (32), die enthaltene Kohlenhydrateinheiten sind rot gekennzeichnet.
(64; 67)

Carthamin ist ein roter Farbstoff, der aus den Blütenblättern der Färberdistel Safflor gewonnen wird und durch die zwei kovalent gebundenen Glucoseeinheiten sehr stark hydrophil ist. (64; 67)

Das Konzept der Natur sollte auf die Perylene übertragen und ein Perylenfarbstoff synthetisiert werden, der durch kovalente Bindung an ein oder mehrere Kohlenhydratemoleküle wasserlöslich gemacht wird.

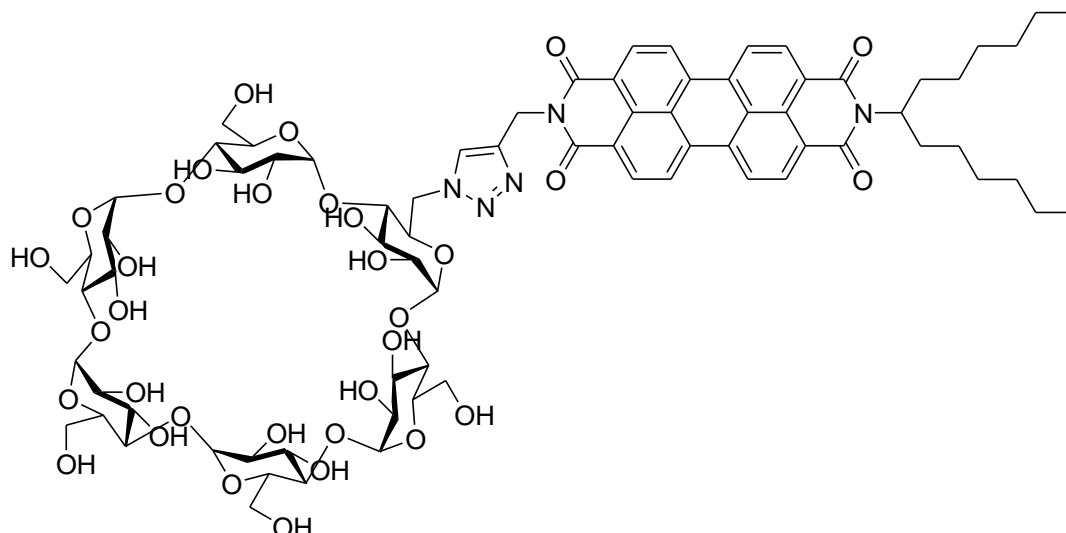
In der, dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit ⁽⁶⁸⁾, wurde bereits diese Strategie verfolgt. Dabei entstand durch beidseitige Einkondensation von *N,N'*-{Bis[2,3:5,6-bis-*O*-(1-methylethyliden)]-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)]-6-*O*-[(amino)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal (**124**), der Acetal-geschützten Form der 6'-Aminolactose, in Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(anhydrid) mit anschließender Entschützung der wasserlösliche Farbstoff *N,N'*-[Bis-(6'-aminolactosyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**33**) (siehe Abbildung 68).



33

Abbildung 68: Struktur von *N,N'*-[Bis-(6'-aminolactosyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (33).

In Wasser zeigt **33** zwar eine relativ gute Löslichkeit, neigt aber zu extrem starker Aggregation. Durch diese starke Aggregatbildung wird die Fluoreszenz fast vollständig gelöscht, wodurch die Quantenausbeute lediglich 4 % beträgt. Um diese Aggregation zu unterdrücken, wurde das sterisch anspruchsvollere α -Cyclodextrin mittels einer Cu(I)-katalysierten *Huisgen-1,3-dipolaren Cycloaddition* („Click-Reaktion“) an *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid angebracht. Dies führte allerdings zu dem komplett unlöslichen Rotpigment **34** ⁽⁶⁸⁾, welches in Abbildung 69 dargestellt ist.



34

Abbildung 69: Struktur des Rotpigments *N*-{1-(α -Cyclodextrin-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (34).

In dieser Arbeit wurde in Weiterführung der Masterarbeit versucht Perylen-Kohlenhydratderivate darzustellen, die einerseits [wasser]löslich, und andererseits über den Kohlenhydratanteil Komplexbildner sind.

Zuerst wurde in Analogie zu der vorangegangenen Masterarbeit versucht β - und γ -Cyclodextrinazidoderivate an *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**52**) über eine Clickreaktion zu binden. Vor allem γ -Cyclodextrin weist eine deutlich höhere Löslichkeit in Wasser auf als α -Cyclodextrin⁽⁶⁹⁾, wodurch eine bessere Löslichkeit des Cyclodextrin-Perylenderivats, als in der Masterarbeit erreicht, erzielt werden sollte. Es resultierten aus diesen Versuchen allerdings nur ebenfalls völlig unlösliche Rotpigmente, deren Aufreinigung und Charakterisierung nicht gelang. Der Syntheseweg der Azidocyclodextrine und die anschließende Clickreaktion sind in Abbildung 70 dargestellt.

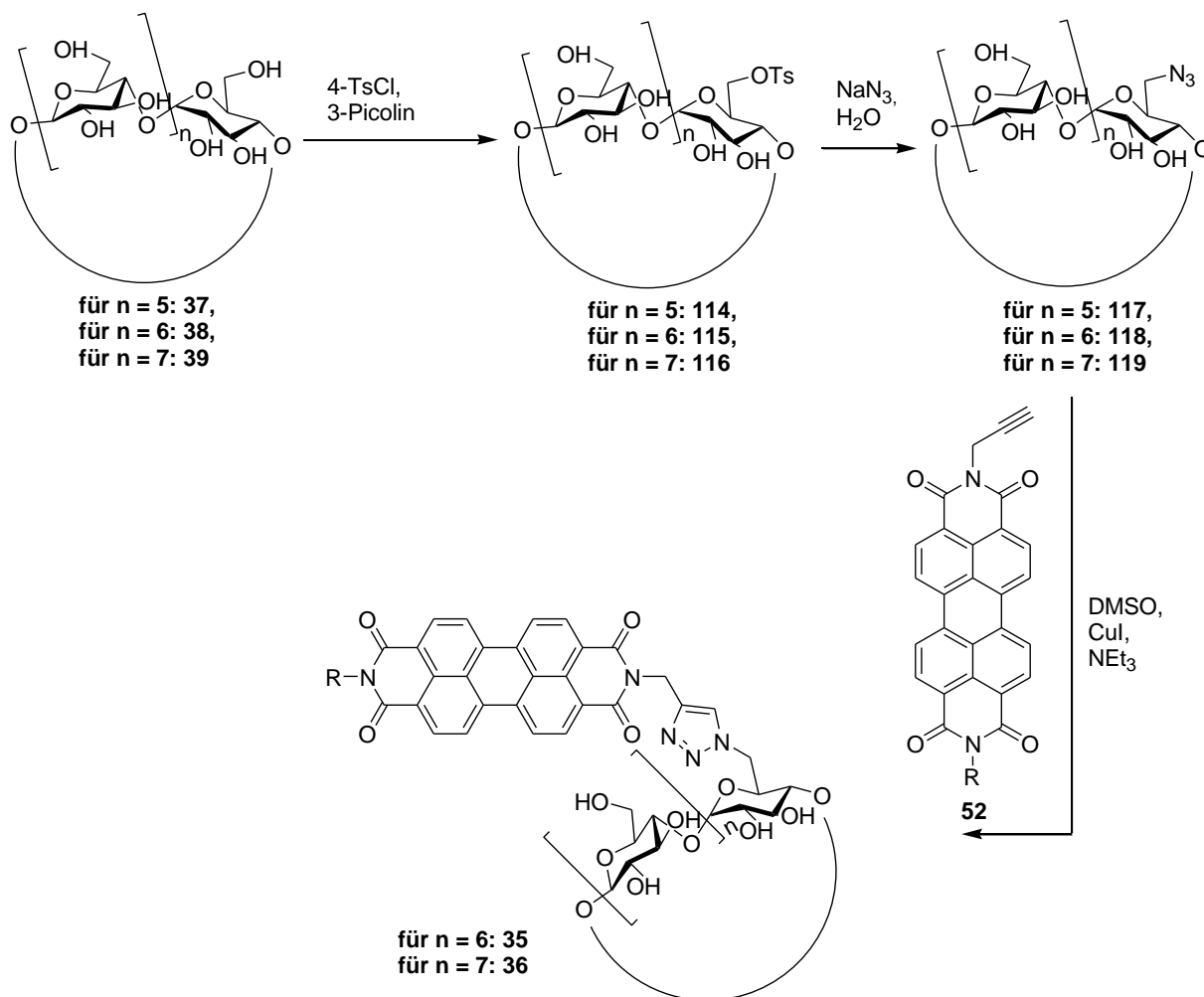


Abbildung 70: Syntheseweg der Rotpigmente *N*-{1-(β/γ -Cyclodextrin-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4,9,10-tetracarboxdiimid (35) und (36) ($R = 1$ -Hexylheptyl; $n = 5$ für das α -Derivat; $n = 6$ für das β -Derivat; $n = 7$ für das γ -Derivat).^(70; 71; 72; 73; 32; 74; 75)

α -, β - und γ -Cyclodextrin (37, 38 und 39) wurden mit einem leichten Überschuss an 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 3-Picolin bei Raumtemperatur an einer 6'-Position tosyliert und anschließend mit einem 20-fachen Überschuss an NaN₃ in einer S_N2-Reaktion zu der analogen Azidoverbindung umgesetzt.^(71; 72; 70; 73) Dies gelang für alle drei Cyclodextrinderivate zu ca. 70 %, wohingegen die Tosylierung nur zu etwa 10 % für α - und γ -Cyclodextrin, aber zu ca. 70 % für β -Cyclodextrin gelang. Die Huisgen-1,3-dipolare Cycloaddition erfolgte in DMSO mit CuI-Katalysator bei 80 °C in einem 1:1-Verhältnis der beiden Reaktanden.^(32; 74; 75)

Um das Problem mit der Löslichkeit zu beheben, wurde anschließend ein besser lösliches Perylenderivat, das *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-propargylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**109**), verwendet. Im Gegensatz zu **52** hat **109** zwei löslichkeitssteigernde Gruppen, die eine Aggregation der ausgedehnten π -Systeme des Perylenfarbstoffs verhindern sollten. **108** kann in zweistufiger Synthese aus **S-13** gewonnen werden. Durch eine *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Rearomatisierung gelangt man zu **108**. Mittels Einkondensation von Propargylamin unter TFA- und DCC-Katalyse wird **109** erzeugt ⁽⁷⁶⁾ (siehe Abbildung 71).

Um die Cu(I)-katalysierte *Huisgen-1,3-dipolare Cycloaddition* an **109** zu testen, wurden zuerst drei Testreaktionen, welche ebenfalls in Abbildung 71 zusammengefasst sind, mit verschiedenen Azidderivaten angesetzt. In einer ersten Reaktion wurde ein Äquivalent 1-Azidodecan (**110**), welches in einem Schritt aus 1-Bromdecan (**40**) und NaN₃ gewonnen werden kann ⁽⁷⁷⁾, mit **109** unter basischer Cu(I)-Katalyse bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen zu *N'*-{1-(Decyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}}-*N,N''*-bis-(1-hexylheptyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**111**) umgesetzt. ⁽³²⁾ Diese Reaktion gelang in THF mit 86 % Ausbeute sehr gut, das Produkt konnte analysenrein isoliert werden.

Um zu testen, ob auf diesem Reaktionsweg auch sterisch anspruchsvolle und aromatische Derivate in einer Clickreaktion mit **109** verknüpft werden können, wurde in der nächsten Testreaktion eine (2+3)-Cycloaddition zwischen **109** und 2-Azido-1,4-*tert*-butylbenzol (**102**) versucht. Hier konnte nur eine Reaktion bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C beobachtet werden, außerdem war ein zweifacher Überschuss des Kupfer(I)-Katalysators und des Azidderivats erforderlich. ⁽³²⁾ Die Reaktion gelang nach einer Reaktionszeit von ebenfalls drei Tagen in THF zu 49 % Ausbeute, das Produkt **112** konnte analysenrein erhalten werden.

Als letztes wurde eine Clickreaktion von **109** mit einem großen Azid-Derivat getestet. Zu diesem Zweck wurde **109** mit einem Äquivalent *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**29**) in drei Tagen bei Raumtemperatur unter basischer Kupfer(I)-Katalyse umgesetzt. ⁽³²⁾ Das Produkt **113** konnte in diesem Fall immer noch zu 35 % analysenrein erhalten werden.

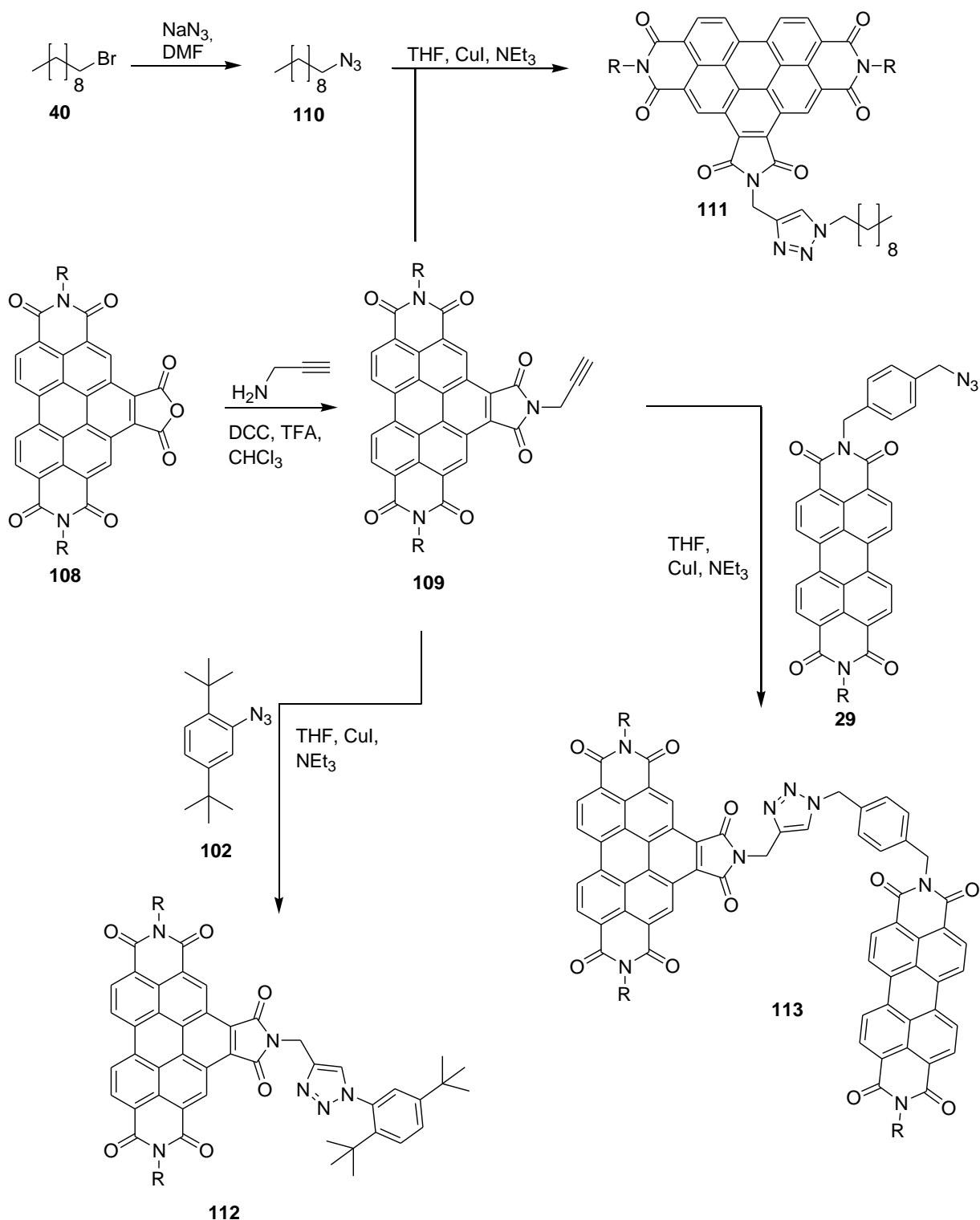


Abbildung 71: Syntheschemata der Clickreaktionen von *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-propargylbenzoperylen-1',2':3,4;9,10-tris(dicarboximid) (109**) mit verschiedenen Azidderivaten ($\text{R} = 1\text{-Hexylheptyl}$).^(76; 60; 32; 56)**

Die Farbstoffe **112** und **111** zeigen das gleiche Fluoreszenz- und Absorptionsverhalten wie die Farbstoffe **109** und **108** und besitzen Fluoreszenzquantenausbeuten um die 20 %, genau wie Farbstoff **109**. In Bichromophor **113** lässt sich eine Energieübertragung von der

Benzoperyleneinheit, welche als Energiedonor fungiert, auf die Perylenstruktur, welche den Energieakzeptor darstellt, beobachten. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei diesem Bichromophor, auch bei optischer Anregung des Benzoperylenchromophors, fast 100 %.

In Analogie zu den Testreaktionen wurden jeweils zwei Äquivalente Mono-6-azido-6-deoxy- $\alpha/\beta/\gamma$ -cyclodextrin mit **109** drei Tage bei 80 °C unter basischer Kupfer(I)-Katalyse miteinander umgesetzt.⁽³²⁾ Zur besseren Löslichkeit der Cyclodextrine in der Reaktionslösung wurde hier das in den Testreaktionen verwendete Lösungsmittel THF gegen NMP substituiert. Für alle drei Cyclodextrinfarbstoffderivate konnte die Produktbildung massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Allerdings gelang nur für das α - und das γ -Derivat eine einigermaßen zufriedenstellende Aufreinigung. Die Ausbeute betrug 5 bzw. 7 %, es konnte für beide Produkte keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden, was auf die sehr starke Aggregation der Farbstoffe in Lösung zurückgeführt werden kann. Außerdem konnten **125** und **126** nur noch in einer DMSO/ CHCl_3 -Mischung gelöst werden, was eine vollständige Aufreinigung unmöglich machte. In Abbildung 72 ist die Syntheseroute der Perylen-Cyclodextrinderivate **125**, **126** und **41** schematisch aufgezeigt.

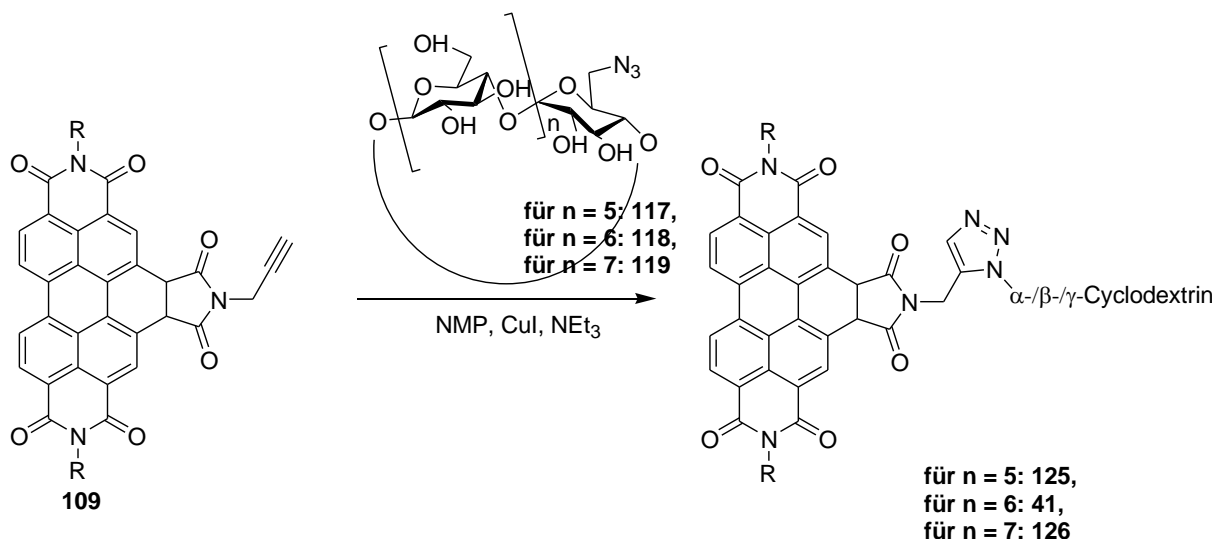


Abbildung 72: Syntheschema der Perylen-Cyclodextrinderivate **125**, **126** und **41** ($\text{R} = 1\text{-Hexylheptyl}$; $n = 5$ für α -Cyclodextrin, $n = 6$ für β -Cyclodextrin, $n = 7$ für γ -Cyclodextrin).^(32; 56)

Auch eine Darstellung und ein Nachweis der Entstehung von Cyclodextrin-Perylen-Komplexverbindungen, z. B. mit 3-Picolin oder Pyridin, der Verbindungen **125** und **126** gelang nicht. Dies kann wahrscheinlich einerseits auf die schlechte Löslichkeit, andererseits auf das schlechte Kristallisationsverhalten der Perylenfarbstoffe zurückzuführen sein.

Außerdem wurde die durch Acetalgruppen geschützte Form der 6'-Aminolactose (**124**) in *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**108**) einkondensiert und entschützt. Abbildung 73 zeigt die gesamte verfolgte Syntheseroute. Die Synthese von **124** erfolgte in guten Ausbeuten ausgehend von Lactose (**42**), die mit 23 Äquivalenten 2,2-Dimethoxypropan unter 4-Toluolsulfonsäure-Katalyse zu ihrer geschützten Form, dem 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal (**120**), umgesetzt wurde. Als Nebenprodukt zu 21 % wurde 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-6'-*O*-(1-methoxy-1-methylethyl)lactose, dimethyl acetal (**121**) erhalten. Dieses konnte durch mehrstündiges Rühren bei 80 °C in MeOH/H₂O (10:1) fast vollständig in **120** überführt werden. ^(78; 79)

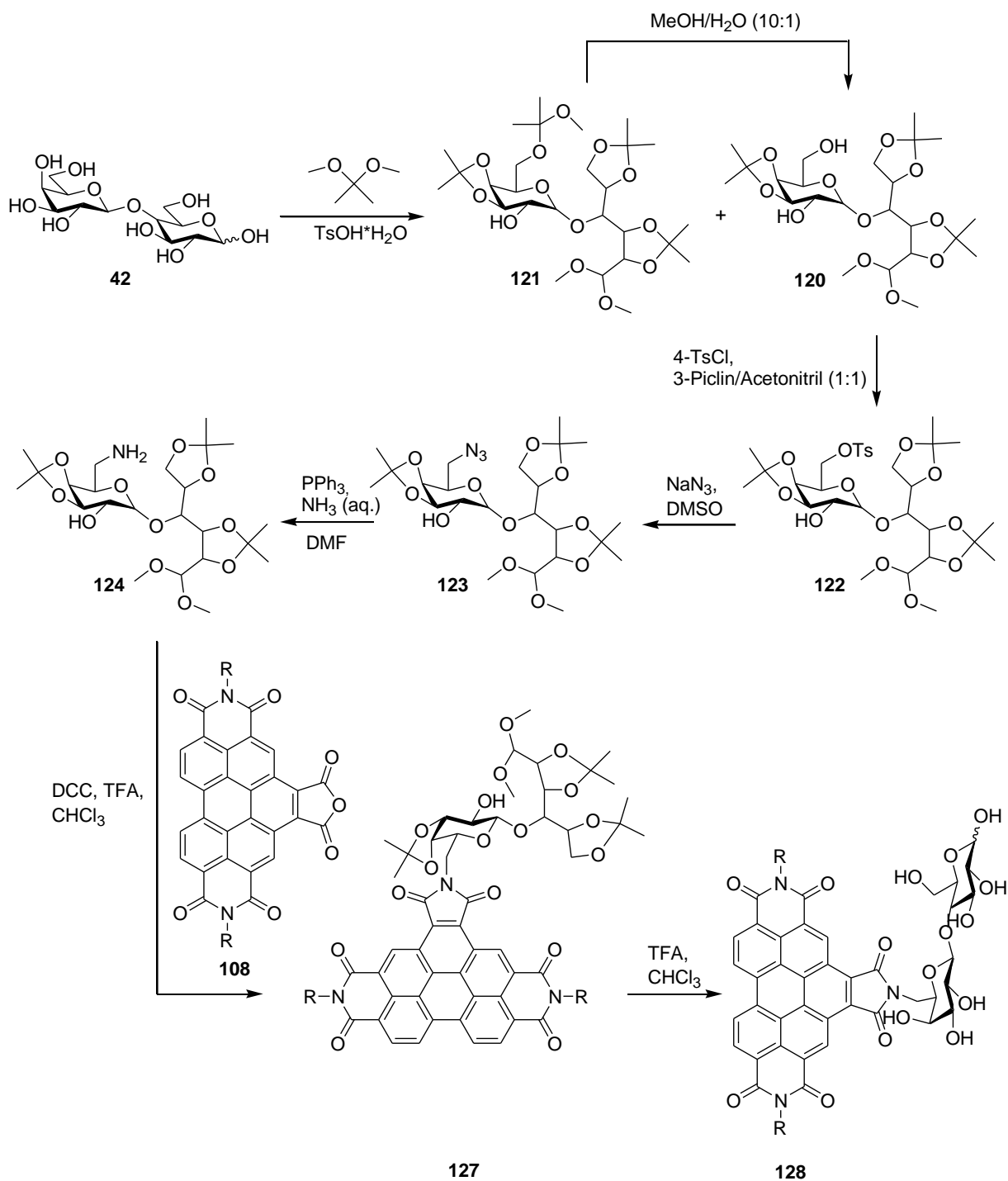


Abbildung 73: Syntheseroute ausgehend von Lactose zu *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(6'-aminolactosyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (128); (R = 1-Hexylheptyl).^(78; 79; 80; 71; 67)

Durch Umwandlung der Hydroxygruppe in 6'-Position in eine Tosylatgruppe mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid und anschließender $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit NaN_3 entstand das entsprechende 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(azido)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal (123).^(80; 71) Durch eine

Staudinger-Reduktion mit Triphenylphosphin gelang man schließlich zu der Amino-Verbindung **124**.⁽⁸⁰⁾ Die Einkondensation des geschützten 6'-Aminolactosederivats gelang mit akzeptablen 38 % Ausbeute analysenrein. Die Entschützung zu *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{6'-aminolactosyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**128**) über TFA⁽⁶⁷⁾ gelang hingegen nur zu 10 %.

Farbstoff **128** ist gut in organischen, polar aprotischen oder protischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Dichlormethan oder Ethanol löslich. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 14 %, es ist kaum Aggregation zu beobachten.

4 Zusammenfassung

Basierend auf den durch *Dimroth et al.* entwickelten Farbstoff der $E_T(30)$ -Skala **1** und dem durch *Wolfbeis et al.* dargestellten Betain der $E_T(33)$ -Skala **7**, wurden in dieser Arbeit diverse neue E_T -Farbstoffderivate dargestellt. Durch deren spektroskopische Untersuchung in diversen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität wurden verschiedene Lösungsmittelleffekte untersucht.

Es wurden diverse E_T -Perylen-Bichromophore dargestellt. Als E_T -Einheiten wurden hier die Betaine der $E_T(1)$ -, $E_T(30)$ - und $E_T(33)$ -Skala verwendet. Die Synthese der Bichromophore gelang über eine *Sonogashira-Kupplung* zwischen dem jeweiligen Bromid der E_T -Farbstoffe und einem Alkin, welches sich in der Peripherie des Perylenfarbstoffs befand. So konnten die sechs E_T -Perylen-Bichromophore **53**, **54**, **55**, **57**, **58** und **59** dargestellt werden. Durch Untersuchung des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens dieser Bichromophore in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln wurde der Zusammenhang zwischen dem Überlappungsintegral J der Absorptionsbanden der beiden Farbstoffanteile und der FRET-Effizienz beobachtet. Da die E_T -Farbstoffe eine durch den ganzen sichtbaren Bereich wandernde und lösungsmittelabhängige Absorptionsbande und die Perylenfarbstoffe eine kaum lösungsmittelabhängige Absorption besitzen, ist die Überlappung J zwischen den beiden Farbstoffanteilen der Bichromophore abhängig vom Lösungsmittel. Die FRET-Effizienz wurde anhand der auftretenden Fluoreszenzquantenausbeute der Peryleneinheiten, welche hier als Energiedonoren dienten, verfolgt. Tatsächlich konnten lösungsmittelabhängige unterschiedliche Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt werden. Dies lässt sich aber wahrscheinlich nicht oder nur teilweise auf FRET-Prozesse zurückführen. Wie in Kapitel 3.1.2 dargelegt, sind für die verschiedenen Quantenausbeuten vermutlich Single-Electron-Transfers über das Lösungsmittel verantwortlich.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.2) befasst sich mit der Darstellung symmetrischer E_T -Bichromophore, deren Dipolmomente *anti*-kollinear zueinander stehen und sich somit kompensieren. Durch eine UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Dyads in verschieden polaren Solventien wurde die Theorie der *Liptayschen Dipolschwärme*, welche

heute meist zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen und dem Solvens herangezogen wird, einer kritischen Prüfung unterzogen. Mit Hilfe einer von *R. Norman* entwickelten Pd-katalysierten Kupplungsreaktion konnten die direkt verbundenen Bichromophore **68**, **69** und **72** aus den entsprechenden bromierten Monochromophoren synthetisiert werden. Um eventuelle, durch das die beiden Dipolmomente verbindende π -System entstehende Effekte auszuschließen, wurden zusätzlich die zwei durch einen Bicyclo[2.2.2]octan- bzw. einen Diamantanspacer verbrückten Bichromophore **92** und **80** dargestellt. Dies gelang durch einen direkten Aufbau der Chromophore an den beiden Spacerstrukturen. Die Starrheit der beiden Alkylspacer garantiert ebenfalls die *anti*-kollineare Anordnung der beiden Dipolmomente in den Bichromophoren. Nach der Theorie der *Liptayschen Dipolschwärme* wurde zunächst erwartet, dass sich das solvatochrome Verhalten durch die sich kompensierende Stellung der Dipole zueinander abschwächen oder gar verlieren würde. Die „Weitergabe“ der Dipolmomente an die die Dyads umgebende Lösungsmittelwolke müsste bei weitreichenden Wechselwirkungen zwischen Solvens und gelöstem Molekül zu einer, zumindest teilweisen, Auslöschung der Dipole und damit der Solvatochromie führen. Tatsächlich konnte aber durch UV/Vis-Spektroskopie für jeden in dieser Arbeit dargestellten Bichromophor so gut wie keine Abnahme des solvatochromen Verhaltens beobachtet werden. Es kann also nur zu sehr kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Bichromophoren und den sie umgebenden Lösungsmittelmolekülen kommen, so dass es kaum eine gegenseitige Beeinflussung der *anti*-kollinear stehenden Dipolmomente gibt. Wegen dieser nahezu unbeeinflussten Solvatochromie in den Bichromophoren muss die Solvenshülle um die gelösten Dyads wahrscheinlich sogar geringer sein als 5 Å, was gerade mal einer Solvensschicht entsprechen würde. Vergleichbare Ergebnisse wurden in neueren Arbeiten zur Untersuchung der Wasser-Flüssig-Gasgrenzfläche erhalten.

Kapitel 3.3 beinhaltet die Synthese von in der Peripherie erweiterten $E_T(33)$ -Betain-Derivaten und deren Einschleusung in ein Metall-organisches Gerüst. Dafür wurden Acetyleneinheiten an die nicht in der Moleküldrehachse liegenden Phenylreste über metallorganische Reaktion angebracht und anschließend mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Aziden in einer *Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition* verbunden. Die so entstanden $E_T(33)$ -Derivate **103** und **105** zeigten fast identisches Absorptionsverhalten zu dem $E_T(33)$ -Betain **7**, das solvatochrome Verhalten wurde weder geschwächt noch stark verändert. Eine Einbringung eines stark

sterisch anspruchsvollen $E_T(33)$ -Betains in eine MOF-Struktur gelang mit dem Betain **107**. Dieses konnte während der Synthese des MOFs in das Gerüst direkt mit eingebaut werden. Es wurde ein im grünen Bereich fluoreszierendes Metal-organic-Framework erhalten, welches im Vergleich zur unfunktionalisierten MOF-Struktur kaum eine Abnahme in der Kristallinität und der Stabilität aufweist. Derartige funktionalisierte MOF-Strukturen könnten Einsatz in der Sensorik finden.

Schließlich (siehe Kapitel 3.4) wurden lösliche Perylen-Kohlenhydratverbindungen synthetisiert. Durch eine Einkondensationsreaktion eines acetalgeschützten Lactosederivats in Benzoperylen und anschließender Entschützung wurde der gelb fluoreszierende Farbstoff **128** dargestellt, der durch die komplexbildende Lactoseeinheit z. B. zur Detektion diverser Metallsalze in Zellen verwendet werden könnte. Auch eine Darstellung von Perylen-Cyclodextrinverbindungen durch eine *Huisgen-[1,3]-dipolare Cycloaddition* zwischen einem Benzoperylen- und einem α - bzw. γ -Cyclodextrinderivat gelang.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Materialien

5.1.1 Techniken zur Synthese

Zum Einwiegen der eingesetzten Edukte und zur Gewichtsbestimmung der synthetisierten Produkte wurde entweder eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 mg oder eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg der Firma Mettler Toledo verwendet.

Die Synthesen wurden ausschließlich in Ein-, Zwei- oder Dreihalsrundkolben oder Schlenkflasken durchgeführt. In angegebenen Fällen wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nach Schlenktechnik an einer Feinvakuumanlage mit einem Arbeitsdruck von minimal 1×10^{-3} mbar (ölgedichtete Drehschieberpumpe RZ-5, Firma Vacuubrand) gearbeitet. Als Schutzgas wurde hauptsächlich Argon mit der Reinheit 4.8, in Einzelfällen Stickstoff der Reinheit 5.0 verwendet. Vor Einleitung in die Apparatur wurde das Schutzgas nacheinander durch drei Trockentürme (einzeln gefüllt mit Blaugel, KOH und Molsieb (4 \AA)) geleitet. Lösungsmittel wurden in der Regel destillativ mit Hilfe eines Rotationsverdampfers der Firmen Büchi und Heidolph bei einem Druck von minimal 10 mbar (Membranvakuum) oder bei hochsiedenden Vertretern an der oben genannten Feinvakuumanlage entfernt.

5.1.2 Chromatographische Verfahren

Die analytische Auftrennung und Reaktionskontrolle erfolgte dünnschichtchromatographisch mittels DC-Aluminiumfertiplates mit Fluoreszenzindikatorbeschichtung (F_{254}) der Firma Merck und verschiedenen Eluenten in Glas-Chromatographiekammern. In Abhängigkeit von

dem zu trennenden Gemisch wurden entweder Kieselgel-Platten (Kieselgel 60, Schichtdicke 0.25 mm) oder Aluminiumoxid-Platten (Aluminiumoxid 60, Schichtdicke 0.20 mm, neutral, Typ E) verwendet. Zur präparativen Trennung der Rohprodukte dienten Chromatographiesäulen aus Glas in verschiedenen Größen. Diese wurden in Abhängigkeit von der Trennleistung des Systems und der zu trennenden Substanzmenge gewählt. Als stationäre Phase wurde entweder Kieselgel 60 (grob: Korngröße 63 - 200 μm , Firma Acros; fein: Korngröße 40 - 63 μm , Firma Merck) oder Aluminiumoxid (leicht sauer, Brockmann I, Firma Acros; neutral, Aktivität I, Firma Machery & Nagel und Brockmann I, Korngröße 50 - 200 μm , Firma Acros; basisch, Firma Machery & Nagel) eingesetzt. Der jeweilige Eluent ist in den Versuchsdurchführungen angegeben. Erhöhter Druck wurde mit einem Handpumpengebläse erzeugt und war somit variabel.

5.1.3 Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Feinchemikalien sind zur besseren Reproduzierbarkeit der Synthesen im Anhang aufgelistet und wurden, falls nicht gesondert angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Darin nicht aufgelistete Standardchemikalien und Lösungsmittel wurden von der zentralen Ausgabestelle der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU München bezogen. Diese Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung direkt verwendet, die Lösungsmittel (technische Qualität) wurden je nach benötigtem Reinheitsgrad und Einsatzbedingungen vor Verwendung entsprechend gängiger Methoden der Literatur absolutiert. Chloroform, Dichlormethan, Toluol, *iso*- bzw. *n*-Hexan, Ethylacetat und *n*-Pentan wurden bei Verwendung als Eluenten in säulenchromatographischen Reinigungen stets zuvor destillativ absolutiert.

Die Ausgangsverbindungen 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-trimethylsilanylethynylpyridin-2-yl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**12**) und 4,9-Di(*p*-iodophenyl)diamantan (**21**) wurden freundlicherweise von Christian Dietl, *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**29**) wurde von Dr. Simon Kinzel zur Verfügung gestellt.

5.1.4 Analytikverfahren

Die während dieser Arbeit dargestellten Substanzen wurden mit Hilfe folgender Geräte analysiert:

♦ Schmelzpunktbestimmung:

Büchi Melting Point B-540, Maximaltemperatur: 300 °C.

♦ IR-Spektroskopie:

Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System unter Verwendung einer Diamant-ATR-Einheit. Die Proben konnten direkt auf die Probenzelle aufgetragen werden. Messbereich: 600 - 4000 cm^{-1} .

♦ NMR-Spektroskopie: Lösungsmittel

Die Messungen erfolgten in Lösung in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln, welche bei den jeweiligen Versuchsvorschriften angegeben ist. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan (0.00 ppm) verwendet. Als interner Standard dienten die Lösungsmittelsignale: ⁽⁸¹⁾

- CDCl_3 : ^1H 7.26 ppm, CHCl_3 -Anteil, ^{13}C 77.23 ppm, CDCl_3
- $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: ^1H 2.50 ppm (CHD_2)(CD_3)SO-Anteil, ^{13}C 39.52 ppm $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

- $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: ^1H 2.05 ppm (CHD_2)(CD_3)CO-Anteil, ^{13}C 29.84 ppm und 206.26 ppm
 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
- CD_3OD : ^1H 3.31 ppm CHD_2OD -Anteil, ^{13}C 49.00 ppm CD_3OD
- CD_3CN : ^1H 1.94 ppm CHD_2CN -Anteil, ^{13}C 1.32 ppm und 118.26 ppm CD_3CN
- D_2O : ^1H 4.79 ppm DHO -Anteil

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen.

Die Messungen erfolgten an folgenden Geräten:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400*, *Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Bruker AMX 600*, *Varian Vnmrs 600*

♦ Optische Spektroskopie:

Alle Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten (Schichtdicke: 10 mm; Volumen: 3 mL) in Lösung mit Uvasol-Lösungsmitteln der Firmen Merck und Acros durchgeführt. Für quantitative UV/Vis-Spektren zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten wurden die Proben an einer Ultramikrowaage mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \mu\text{g}$ eingewogen. Für die Bestimmung der E_T -Werte wurden die verwendeten Lösungsmittel wie in 5.2.5 beschrieben vor der Messung gereinigt.

- **UV/Vis-Spektroskopie:**

Bruins Instruments Omega 20:

Messbereich: 280 - 750 nm, Spaltbreite: 0.30 mm, Datenintervall: 0.2 nm, Kumulation: 5.

Varian Cary 5000:

Messbereich: 200 - 3200 nm, Spaltöffnung: vollständig, Datenintervall: 0.2 nm, Integrationszeit: 0.100 s, Abtastrate: 120 nm min⁻¹. Nach Bedarf wurden die Messlösungen im Probenhalter durch ein *Varian Cary PCB 150 Water Peltier System* (Temperaturbereich: 15.6 - 56.6 °C) temperiert.

- **Fluoreszenzspektroskopie:**

Perkin Elmer FS 3000, totalkorrigiert ⁽⁸²⁾:

Anregungsspalt: 5 nm, Detektionsspalt: 5 nm, Abtastrate: 30 nm min⁻¹, Verstärkung: 10.

Varian Cary Eclipse:

Rotsensitiv, Anregungsspalt: 5.0 nm, Detektionsspalt: 5.0 nm, Datenintervall: 0.20 nm, Integrationszeit: 0.10 s, Abtastrate: 120 nm min⁻¹, Detektor: *Hamamatsu R3896*, Detektorspannung variierend einstellbar, meist wurde ein Wert von 590 mV gewählt.

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten. ^(83; 84) Als Referenz diente dabei der Perylenfarbstoff **S-13** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % in Chloroform.

♦ Gelpermeationschromatographie:

Polymer Laboratories PL-GPC 50 GPC/SEC-System mit Autosampler:

Stationäre Phase: *PLgel 10 μm Mixed-B* (Styrol–Divinylbenzol-Copolymer) in drei aufeinander folgenden Säulen mit einer Länge von jeweils 300 mm, mobile Phase: Tetrahydrofuran (p.a., stabilisiert mit 250 ppm 4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol, BHT), Flussrate: 1 mL min⁻¹, Detektoren: Differentialrefraktometer (RI-Detektor), Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm, Detektionszeitraum: 40 min, Systemtemperatur zur Stabilisierung des RI-Detektors: 40 °C, Kalibration: engverteilte Polystyrolstandards der Firma Polymer Laboratories. Die Proben wurden im oben genannten Tetrahydrofuran mit einer Konzentration von ca. 8 - 15 mg in 4 mL gelöst. Bei hohen Molekulargewichten erfolgte der Lösungsvorgang über Nacht.

♦ Massenspektrometrie:

- **EI-Messungen:**

Finnigan MAT 95:

Quellentemperatur: 250 °C, Elektronenenergie: 70 eV. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI) wurden auf einem Platinfaden von 20 - 1600 °C mit einer Rate von 120 °C min⁻¹, Direktinsertions-Proben (DIP/EI) in einem Aluminiumtiegel von 20 - 400 °C mit einer Rate von 60 °C min⁻¹ geheizt. Auflösung bei Niederauflösung: etwa 1000, Auflösung bei Hochauflösung: etwa 5000, für Spektrenvergleiche: *NIST-EPA-NIH Mass Spectral Library 05*.

- **ESI-Messungen:**

Thermo Finnigan LTQ FT mit *Finnigan IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf:

Heizerkapillarentemperatur: 250 °C, Spraykapillarenspannung: 4 kV, Stickstoff-Schießgasdruck: 30 arb, Auflösung: 100.000 bei m/z 400.

- **FAB-Messungen:**

Finnigan JMS-700:

Ionisation der Proben durch Beschuss mit 8 kV beschleunigten Xenonatomen. Matrix: Nitrobenzylalkohol, in Einzelfällen Glycerin.

- **MALDI-Messungen:**

Bruker Daltonics Autoflex II:

Matrix: Anthracen.

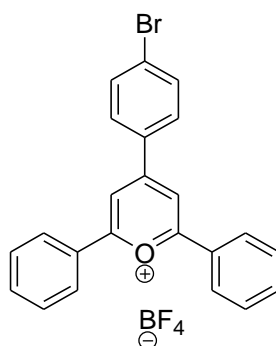
- ♦ **Elementaranalyse:**

Die molekulare Zusammensetzung (C, H, N) der zu charakterisierenden Substanzen erfolgte durch Verbrennungsanalyse an einem *Elementar vario EL* und einem *Elementar vario micro cube* im Mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU.

5.2 Synthesen

5.2.1 Synthese der *E_T*-Perylen-Bichromophore

5.2.1.1 4-*p*-Bromphenyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat



43

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. ⁽²⁸⁾ Eine Lösung aus 12.2 g (66.2 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 19.9 g (166 mmol) Acetophenon wird unter Rühren auf 56 °C erwärmt. Anschließend wird 18.3 g (119 mmol) POCl₃ langsam zur Lösung getropft und die Lösung eine Stunde bei 56 °C gerührt. Das entstandene Produkt wird in 50 mL Aceton gelöst und auf siedendes Ethanol (400 mL) gegossen. Die Lösung wird auf ca. 300 mL eingeeengt und 4-*p*-Bromphenyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat aus der Hitze durch Zugabe von 50 % aq. HBF₄ (5 mL) gefällt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9.68 g (20.4 mmol, 31 %) gelber Feststoff

Schmp: 275 - 276 °C (Lit: 275-277 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3102.0 (w), 3077.4 (w), 2986.2 (w), 1620.4 (s), 1598.5 (w), 1583.1 (s), 1509.3 (m), 1491.1 (s), 1466.7 (m), 1437.7 (m), 1399.9 (w), 1388.2 (w), 1347.4 (w), 1322.4 (w), 1269.6 (w), 1247.6 (m), 1192.1 (w), 1042.1 (s), 1025.0 (s), 996.2 (s), 957.6 (w), 874.8 (w), 828.6 (w), 816.7 (w), 776.1 (m), 713.8 (w), 688.9 (w), 679.8 (m), 635.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

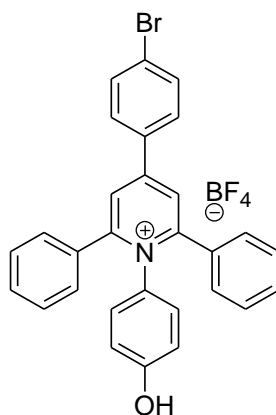
δ = 7.78 (t, $^3J_{\text{(H,H)}} = 7.6$ Hz, 4 H, CH_{Aryl}), 7.86 (t, $^3J_{\text{(H,H)}} = 7.4$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.00 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 7.6$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.54 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 9.1$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.59 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 7.2$ Hz, 4 H, CH_{Aryl}), 9.17 ppm (s, 2 H, CH_{Aryl}).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 115.6, 129.1, 129.3, 130.3, 164.4, 170.7 ppm.

MS (FAB⁺): m/z (%): 387.1 (87) [M^+].

C₂₃H₁₆BBrF₄O [474.0]:	Ber.:	C 58.15,	H 3.39,	Br 16.82;
	Gef.:	C 58.22,	H 3.46,	Br 16.82.

5.2.1.2 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-N-(4-phenol)pyridinium tetrafluoroborat**44**

Zu einer Suspension aus 1.20 g (11.0 mmol) 4-Aminophenol und 2.00 g (4.22 mmol) 4-*p*-Bromphenyl-2,6-diphenylpyryliumtetrafluoroborat in Methanol (50 mL) wird unter Rühren 1.60 g (13.5 mmol) wasserfreies Natriumacetat gegeben. ⁽¹⁹⁾ Es entsteht eine klare, rote Lösung. Diese wird drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die warme Lösung wird mit 50 % aq. HBF₄ (8.3 mL) versetzt. Das Produkt wird aus dem kalten Reaktionsgemisch abfiltriert und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.40 g (4.25 mmol, leicht verunreinigt durch NaBF₄) hellgelber Feststoff

Schmp.: 310 - 318 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3366.4 (s), 1621.3 (s), 1598.2 (m), 1588.5 (m), 1570.0 (m), 1543.8 (m), 1512.8 (s), 1493.7 (m), 1449.7 (w), 1432.0 (s), 1386.0 (w), 1360.8 (w), 1276.3 (w), 1224.5 (m), 1170.0 (w), 1140.2 (w), 1098.3 (s), 1063.5 (s), 1029.9 (m), 1009.8 (s), 987.4 (s), 912.1 (w), 896.9 (w), 822.3 (m), 780.0 (w), 771.0 (w), 697.8 (s), 675.5 (w), 634.0 (w), 607.7 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, TMS):

δ = 6.44 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.9$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.14 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.9$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.30 - 7.40 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.81 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 9.1$ Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.24 - 8.26 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 8.58 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 9.88 ppm (s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, TMS):

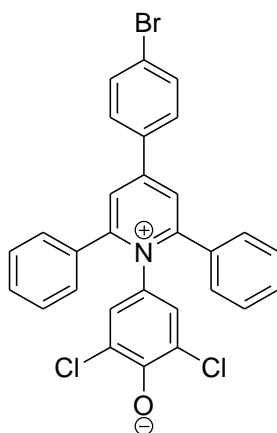
δ = 115.3, 125.5, 127.1, 128.5, 130.1, 130.8, 131.1, 133.0, 133.1, 133.7, 154.4, 157.3, 158.3 ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 478.2 (55) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrNO}$): Ber.: 478.0801; $\Delta = + 0.0026$

Gef.: 478.0827.

5.2.1.3 4-(4-Bromophenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)



45

1.30 g (7.30 mmol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol und 2.00 g (4.20 mmol) 4-*p*-Bromphenyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat werden in 20 mL heißem absol. Ethanol gelöst.⁽¹⁹⁾ Nach der Zugabe von 1.11g (13.4 mmol) wasserfreiem Natriumacetat wird drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird 5 % aq. NaOH (20 mL) zur noch heißen Reaktionslösung gegeben und das Ethanol entfernt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit 1 % aq. NaOH und dest. Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch. Der lilafarbene Feststoff wird bei 120 °C und 200 mbar über P₄O₁₀ ca. 18 Stunden lang getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 5:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 5:1): 0.37

Ausbeute: 2.02 g (3.65 mmol, 87 %) dunkellilafarbener Feststoff

Schmp.: > 230 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2173.6 (w), 1618.9 (m), 1581.3 (w), 1571.6 (w), 1552.2 (w), 1511.2 (s), 1488.5 (s), 1451.6 (m), 1431.2 (w), 1416.7 (w), 1375.9 (m), 1356.9 (w), 1255.7 (w), 1241.0 (w), 1224.7 (w), 1183.4 (w), 1152.4 (w), 1110.6 (w), 1091.4 (w), 1069.3 (w), 1036.2 (w), 1001.6 (w), 920.6 (w), 904.5 (w), 873.8 (w), 861.9 (w), 838.3 (m), 817.8 (m), 788.8 (m), 761.8 (s), 746.0 (s), 691.8 (s), 684.0 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS):

δ = 6.74 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 7.41 - 7.50 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.80 (d, ³*J*_(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.95 (d, ³*J*_(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.26 ppm (s, 2 H, CH_{Aryl}).

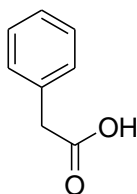
¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS):

δ = 125.6, 126.9, 128.3, 129.5, 130.0, 130.1, 132.8 ppm.

HRMS ($\text{C}_{29}\text{H}_{18}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClNO}$): Ber.: 548.0006; $\Delta = + 0.0003$
Gef.: 548.0009.

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{NO} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ [554.0]: Ber.: C 62.61, H 3.44, N 2.52;
Gef.: C 62.83, H 3.40, N 2.56.

5.2.1.4 Phenylelessigsäure ⁽³⁰⁾



46

20.0 g (170 mmol) Benzylcyanid werden in 90 mL einer Lösung aus konz. H_2SO_4 /Eisessig/ H_2O (1:1:1) eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die warme Reaktionslösung wird auf Eis gegossen, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, der abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet wird.

Ausbeute: 18.2 g (134 mmol, 79 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 73.4 – 73.8 °C (Lit: 72 – 74 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3032.2$ (w), 2921.1 (w), 2733.2 (w), 2648.0 (w), 2360.9 (w), 2341.1 (w), 1690.9 (s), 1498.1 (w), 1453.7 (w), 1407.3 (m), 1335.8 (m), 1289.5 (w), 1226.4 (m),

1185.8 (m), 1073.8 (w), 1029.6 (w), 924.5 (m), 890.8 (m), 838.5 (m), 751.3 (m), 697.9 (s), 676.2 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

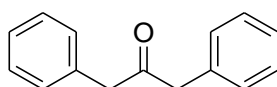
δ = 3.66 (s, 2 H, CH_2), 7.26 - 7.34 (m, 5 H, 5 x $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 10.60 ppm (br.s, 1 H, CO_2H).

MS (EI^+): m/z (%): 136.1 (90) [M^+], 91.1 (100) [$M^+ - \text{COOH}$].

HRMS ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$): Ber.: 136.0524; Δ = - 0.0007

Gef.: 136.0517.

5.2.1.5 1,3-Diphenyl-propan-2-on⁽³⁰⁾



47

Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. 8.00 g (58.9 mmol) Phenylelessigsäure und 1.81 g (32.5 mmol) Eisenpulver werden vermischt und zuerst eine Stunde auf 195 °C, anschließend drei Stunden auf 290 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 75 mL Et_2O extrahiert, die organischen Phasen werden filtriert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 4.98 g (23.7 mmol, 80 %) hochviskoses gelbes Öl

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062.2 (w), 3028.9 (w), 1713.7 (m), 1601.3 (w), 1584.1 (w), 1495.1 (m), 1453.4 (m), 1408.6 (w), 1330.7 (w), 1212.9 (w), 1186.0 (w), 1155.8 (w), 1090.3 (w), 1075.7 (w), 1054.7 (m), 1029.9 (w), 752.2 (m), 730.0 (s), 695.1 cm^{-1} (s).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

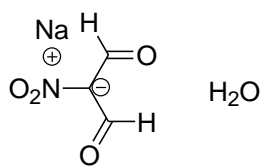
δ = 3.75 (s, 4 H, 2 x CH_2), 7.17 - 7.35 ppm (m, 10 H, 10 x CH_{arom}).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 49.1, 127.1, 128.7, 129.5, 134.0, 205.6 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 211.3 (14) [$M^+ + \text{H}$], 119.1 (32), 91.1 (100).

5.2.1.6 Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat ⁽³¹⁾



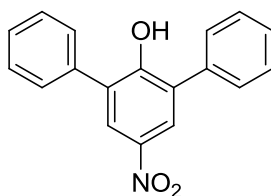
48

10.0 g (145 mmol) NaNO_2 werden unter Erwärmen in 10 mL dest. Wasser gelöst. 10.0 g (38.8 mmol) Mucobromsäure werden ebenfalls unter Erwärmen in 10 mL EtOH gelöst und innerhalb einer Stunde unter Eiskühlung zu der NaNO_2 -Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 40 Minuten auf 54 °C erhitzt, anschließend auf 4 °C abgekühlt und der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert. Dieser wird in 20 mL einer 4:1-Lösung aus

EtOH und Wasser auf Rückfluss (ca. 10 Minuten) erhitzt. Die heiße Lösung wird abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt **48** unter Eiskühlung als pinkfarbener Feststoff aus. Das Produkt wurde wegen seines explosiven Charakters ohne Trocknung und Analytik weiter eingesetzt.

Ausbeute: ca. 5.34 g (34.0 mmol, 87 %) pinkfarbener Feststoff

5.2.1.7 4-Nitro-2,6-diphenylphenol



49

a.) mit Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat ⁽³⁰⁾

4.98 g (23.7 mmol) 1,3-Diphenyl-propan-2-on und 3.70 g (23.7 mmol) nasses Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat werden in 235 mL EtOH gelöst. 1.90 g (57.4 mmol) NaOH, gelöst in 47 mL Wasser, werden zugetropft und die entstehende Lösung 48 Stunden bei RT gerührt. Nachdem das EtOH abdestilliert worden ist, wird 60 mL Eisessig unter Rühren zugetropft und 110 mL dest. Wasser zugegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃): 0.88

Ausbeute: 3.03 g (10.4 mmol, 44 %) hoch viskoses gelbes Öl

b.) aus 2,6-Diphenylphenol ⁽²⁹⁾

Zu einer Mischung aus destilliertem Wasser (20 mL) und 65 % Salpetersäure (20 mL) wird 5.00 g (19.2 mmol) 2,6-Diphenylphenol langsam gegeben und bei RT über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃): 0.88

Ausbeute: 3.38 g (11.6 mmol, 60 %) gelbe viskose Masse

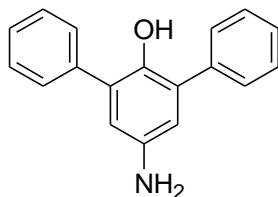
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 6.07 (s, 1 H, OH), 7.46 - 7.61 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 8.24 ppm (s, 2 H, CH_{Aryl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 125.4, 128.8, 129.2, 129.3, 129.4, 135.2, 141.5, 154.9 ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%): 290.1 (100) [*M*⁺-H].

5.2.1.8 4-Amino-2,6-diphenylphenol ⁽²⁹⁾**50**

3.38 g (11.6 mmol) 4-Nitro-2,6-diphenylphenol wird in heißer 5 % aq. NaOH (160 mL) gelöst. Anschließend wird in kleinen Portionen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hinzugegeben, bis ein Farbumschlag von Rot nach Gelb erfolgt, und 40 Minuten unter Rückfluss gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird der *pH*-Wert mit Eisessig auf fünf eingestellt und der ausgefallene Niederschlag nach dem Abkühlen abfiltriert.

Ausbeute: 2.84 g (10.9 mmol, 70 %) beigefarbener Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316.2 (w), 2361.0 (w), 2340.6 (w), 1573.6 (w), 1496.1 (w), 1458.0 (m), 1421.7 (m), 1313.6 (w), 1274.7 (w), 1220.7 (m), 1099.5 (w), 1072.9 (w), 1055.1 (w), 1027.6 (w), 889.3 (m), 827.7 (w), 777.5 (m), 758.8 (s), 697.0 (s), 658.5 cm^{-1} (s).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 4.45 (br. s, 2 H, NH_2), 6.67 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37 - 7.59 ppm (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

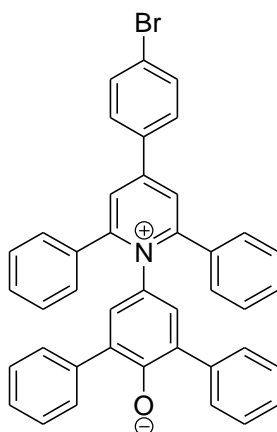
δ = 117.2, 127.6, 128.7, 128.8, 128.8, 129.3, 129.4, 130.0, 137.8, 139.2, 149.3 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 261.3 (100) [M^+], 246.25 (35) [$M^+ - \text{NH}$].

HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$): Ber.: 261.1154; $\Delta = -0.0006$

Gef.: 261.1148.

5.2.1.9 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat) ⁽⁸⁵⁾



51

Zu einer Suspension aus 1.85 g (4.18 mmol) 4-Amino-2,6-diphenylphenol und 1.87 g (3.94 mmol) 4-*p*-Bromphenyl-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluoroborat in heißem absol. Ethanol (35 mL) wird unter Rühren 1.90 g (23.2 mmol) wasserfreies Natriumacetat gegeben. Anschließend wird drei Stunden unter Rückfluss gerührt bis ein Farbumschlag von Rot nach Grün erfolgt. Zu der noch heißen Lösung wird 5 % aq. Natronlauge (10 mL) gegeben, das Ethanol größtenteils *in vacuo* entfernt und der Rückstand über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird anschließend über Kieselgel filtriert (Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 1:1).

Ausbeute: 567 mg (0.901 mmol, 23 %) dunkelgrüner Feststoff

Schmp.: 195 - 220 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1618.4 (w), 1586.2 (w), 1546.5 (w), 1492.5 (w), 1419.4 (w), 1384.9 (w), 1242.8 (w), 1072.7 (w), 1006.6 (w), 890.1 (w), 823.5 (w), 758.3 (m), 696.1 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 7.06 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 7.17 - 7.19 (m, 6 H, CH_{Aryl}), 7.24 - 7.28 (m, 4 H, CH_{Aryl}), 7.42 - 7.46 (m, 6 H, CH_{Aryl}), 7.50 - 7.53 (m, 4 H, CH_{Aryl}), 8.28 (d, ³*J*_(H,H) = 8.9 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.62 ppm (s, 2 H, CH_{Pyridin}).

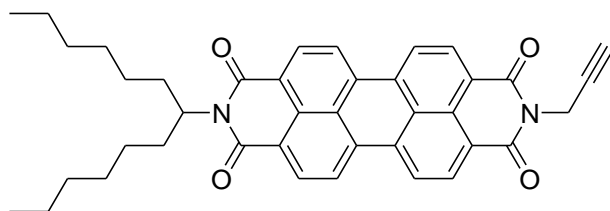
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 122.5, 125.6, 126.9, 128.3, 129.5, 129.9, 130.1, 132.8, 133.2, 133.7, 154.1, 157.7 ppm.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 630.1 (75) [*M*⁺].

HRMS (C ₄₁ H ₂₉ BrNO):	Ber.: 630.1427;	Δ = - 0.0010
	Gef.: 630.1417.	

C₄₁H₂₈BrNO·4 H₂O [701.2]:	Ber.: C 70.08;	H 5.16;	N 1.99;
	Gef.: C 70.54;	H 4.56;	N 2.00.

5.2.1.10 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid ⁽³²⁾**52**

700 mg (1.22 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptyl-imid) und 12.2 g (179 mmol) Imidazol werden auf 90 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 1.07 g (19.4 mmol) Propargylamin wird zwei Stunden bei 90 °C gerührt. Anschließend werden 9.60 mL Ethanol und 62 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2 M Salzsäure gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Eine säulenchromatographische Reinigung ergibt das Produkt als roten Feststoff.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃): 0.25

Ausbeute: 0.44 g (723 μmol, 59 %) roter Feststoff

Schmp.: > 300 °C (Lit: > 250 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3256.2 (w), 2924.8 (w), 1767.9 (w), 1732.1 (w), 1695.8 (s), 1657.2 (s), 1594.5 (s), 1579.3 (m), 1507.0 (s), 1459.6 (s), 1434.0 (s), 1403.9 (m), 1353.8 (s), 1335.7 (s), 1247.7 (s), 1193.5 (w), 1172.3 (s), 1135.4 (w), 1124.6 (w), 1106.5 (w), 1027.3 (w), 984.6 (w), 953.3 (w), 853.1 (m), 808.0 (s), 746.4 (s), 721.7 (w), 684.2 (w), 666.2 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 0.82$ (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 1.20 - 1.31 (m, 16 H, CH_2), 1.83 - 1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19 - 2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.98 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.4$ Hz, 2 H, CH_2), 5.16 - 5.20 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.61 - 8.71 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

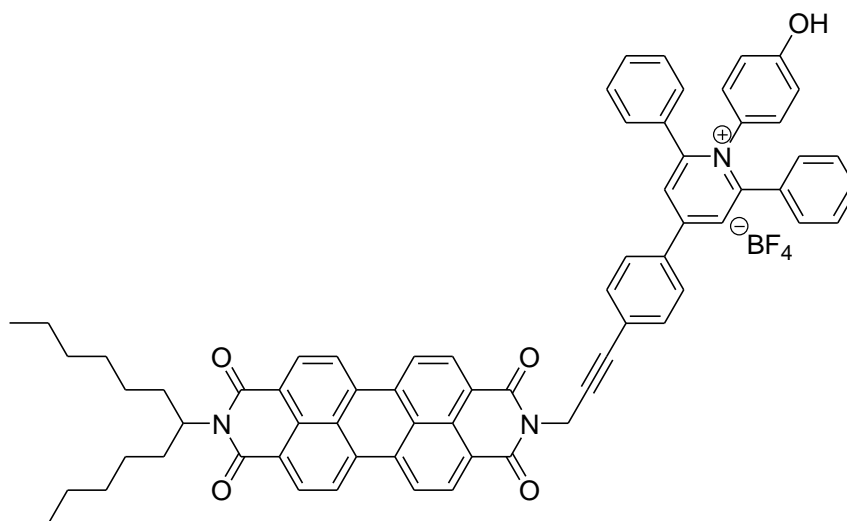
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 29.6, 31.7, 32.3, 54.8, 70.7, 78.2, 122.8, 123.0, 123.3, 126.4, 126.6, 129.5, 131.8, 135.2, 162.6$ ppm.

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 610.2830; $\Delta = -0.0021$

Gef.: 610.2809.

5.2.1.11 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinium tetrafluoroborat}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid



53

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. ⁽³³⁾ 80 mg (0.13 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid, 113 mg (0.200 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-*N*-(4-phenolat)pyridinium tetrafluoroborat, 14.0 mg (18.4 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 3.60 mg (19.6 μ mol) CuI und 4.90 mg (18.7 μ mol) PPh₃ werden in 12 mL absol. THF gelöst. Anschließend werden 6.13 mL Triethylamin zugegeben und 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird 15 mL 2 M HCl zugegeben und viermal mit jeweils 30 mL CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1): 0.30

Ausbeute: 7.1 mg (6.5 μ mol, 5 %) roter Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.81 (t, ³*J*_(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), 1.20 - 1.32 (m, 16 H, CH₂), 1.82 - 1.89 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19 - 2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14 - 5.20 (m, 1 H, α -CH), 5.24 (s, 2 H, CH₂), 6.83 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 7.22 - 7.32 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.62 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 7.80 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 8.04 (m, 2 H, CH_{Aryl}), 8.59 - 8.70 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 8.72 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 10.14 ppm (s, 1 H, OH).

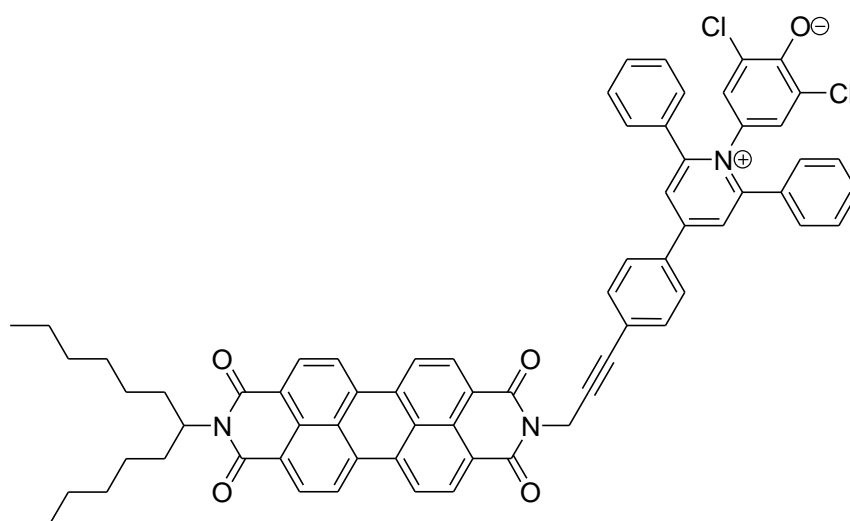
UV/Vis (CHCl₃/DBU): λ_{max} (*E*_{rel}): 330.6 (0.45), 491.0 (0.62), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃/DBU): λ_{max} (*I*_{rel}): 534.9 (1.00), 578.1 nm (0.52).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3/DBU , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0144$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.28

HRMS ($\text{C}_{69}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{O}_5$): Ber.: 1008.4371; $\Delta = -0.0005$
Gef.: 1008.4366.

**5.2.1.12 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-
inylphenyl)pyridinio}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid**



54

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. ⁽³³⁾ 100 mg (0.164 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid, 210 mg (0.330 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat), 17.7 mg (23.2 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.50 mg (24.7 μmol) CuI und 4.90 mg (23.6 μmol) PPh_3 werden in 20 mL absol. THF gelöst. Anschließend wird Triethylamin (7.73 mL) zugegeben und 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird 2 M HCl (40 mL) zugegeben und viermal mit jeweils 40 mL CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden

über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 15:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 15:1): 0.80

Ausbeute: 57 mg (48 μmol , 29 %) roter Feststoff

Zersetzungspunktpunkt: 240 - 243 $^\circ\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854.0 (w), 3475.8 (w), 2924.1 (w), 2857.2 (w), 2359.0 (w), 2340.2 (w), 1696.7 (s), 1658.6 (s), 1619.0 (m), 1594.3 (s), 1577.6 (m), 1540.5 (w), 1506.5 (w), 1491.2 (w), 1456.0 (w), 1435.4 (w), 1403.3 (m), 1335.0 (s), 1249.5 (m), 1173.0 (m), 1105.5 (s), 1038.8 (w), 983.9 (w), 847.1 (w), 810.1 (s), 765.4 (m), 749.6 (s), 697.4 (s), 668.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS):

δ = 0.81 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.0 Hz, 6 H, CH_3), 1.16 - 1.38 (m, 16 H, CH_2), 1.82 - 1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19 - 2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13 - 5.20 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.25 (s, 2 H, CH_2), 6.87 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 7.32 - 7.44 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.64 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.7 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.79 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.6 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.03 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 8.60 - 8.77 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS):

δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 122.7, 123.0, 123.4, 125.4, 126.8, 127.8, 129.0, 129.1, 130.8, 131.9, 132.5, 133.3, 157.7, 162.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}): 458.8 (0.28), 491.0 (0.63), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}): 535.7 (1.00), 579.1 (0.51).

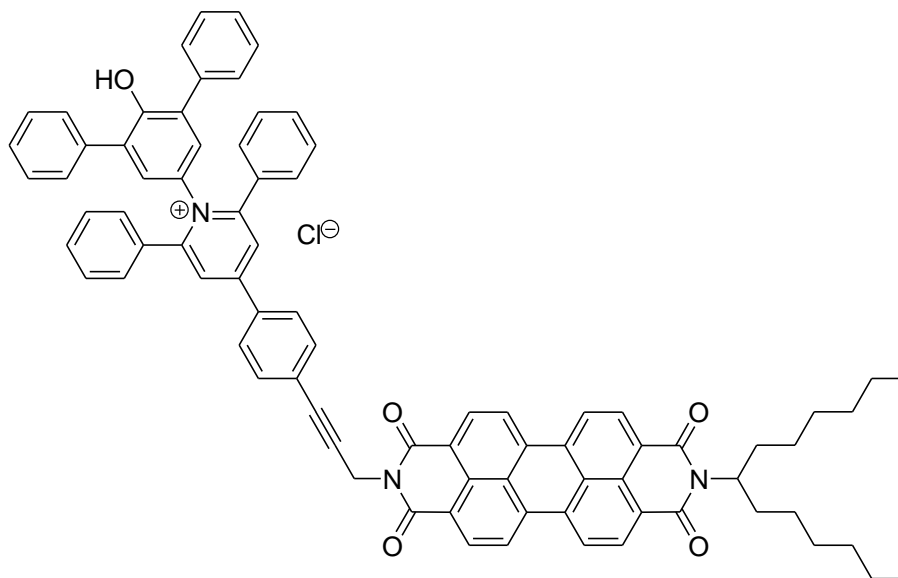
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0239$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.38

MS (ESI^+): m/z (%): 1076.36 (3) [$M^+ + \text{H}$], 944.60 (15), 620.02 (100), 586.06 (3).

HRMS ($\text{C}_{69}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{N}_3^{35}\text{Cl}_2$): Ber.: 1076.3597; $\Delta = -0.0003$
Gef.: 1076.3594.

$\text{C}_{69}\text{H}_{55}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_5 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ [1122.1]: Ber.: C 73.85, H 5.39, N 3.74;
Gef.: C 73.31, H 5.50, N 3.77.

5.2.1.13 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(3,5-diphenyl-4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinium chlorid}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid



55

Die Reaktion wird unter Argonschutzgasatmosphäre und wasserfrei durchgeführt. ⁽³³⁾ In 15 mL absol. THF werden 91 mg (148 μ mol) *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-propargylperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid, 213 mg (297 μ mol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat) 16 mg (20.9 μ mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.1 mg (22.3 μ mol) CuI und 5.6 mg (21.4 μ mol) PPh_3 suspendiert. Zu dem Reaktionsgemisch werden 7 mL Triethylamin gegeben. Anschließend wird 16 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird zu 100 mL dest. Wasser gegeben und dreimal mit je 75 mL CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und säulenchromatisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1): 0.56

Ausbeute: 21 mg (18 μ mol, 12 %) roter Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918.0 (w), 2358.9 (w), 1693.3 (m), 1653.4 (m), 1617.7 (m), 1591.8 (s), 1575.6 (m), 1431.6 (m), 1401.3 (m), 1331.9 (s), 1243.0 (m), 1171.2 (m), 1125.6 (m), 975.7 (m), 842.0 (m), 808.7 (s), 747.1 (s), 695.8 (s), 667.8 (m), 658.9 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.82 (t, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH₃), 1.22 - 1.33 (m, 16 H, CH₂), 1.83 - 1.88 (m, 2 H, α-CH₂), 2.22 - 2.27 (m, 2 H, α-CH₂), 5.16 - 5.26 (m, 1 H, NCH), 5.46 (s, 2 H, C≡C-CH₂), 7.11 (m, 2 H, CH_{Phenolat}), 7.33 - 7.42 (m, 10 H, CH_{arom.}), 7.62 - 7.92 (m, 10 H, CH_{arom.}), 8.17 (s, 2 H, CH_{Pyridinium}), 8.28 - 8.44 (m, 4 H, CH_{arom.}), 8.67 - 8.78 ppm (m, 8 H, CH_{Perylen}).

UV/Vis (CHCl₃/DBU): λ_{\max} (*E*_{rel}): 337.6 (0.55), 459.8 (0.26), 490.8 (0.62), 527.6 nm (1.00).

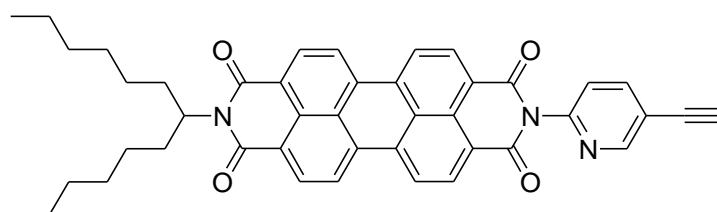
Fluoreszenz (CHCl₃/DBU): λ_{\max} (*I*_{rel}): 535.2 (1.00), 577.5 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃/DBU, λ_{exc} = 491 nm, *E*_{491nm/1cm} = 0.0200, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.25.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1176.6 (10) [*M*⁺+OH], 1160.6 (100) [*M*⁺+H], 978.4 (12), 604.4 (7), 589.4 (24), 551.4 (7), 403.0 (6), 391.2 (7), 373.0 (9), 348.3 (11), 239.0 (7), 226.0 (7), 215.3 (14), 202.0 (10).

HRMS (C₈₁H₆₆O₅N₃): Ber.: 1160.5002; Δ = -0.0003
Gef.: 1160.4999.

5.2.1.14 2-(5-Ethynyl-pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon⁽³³⁾



56

Zu einer Lösung aus 732 mg (979 μ mol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-trimethylsilanylethynylpyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon in 64 mL THF werden 2.17 mL (2.17 mmol) einer 1 M Bu₄NF-Lösung (in THF) gegeben und 30 Sekunden bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wird 305 mL dest. Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 305 mL CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1): 0.19

Ausbeute: 494 mg (734 μ mol, 75 %) roter Feststoff

Schmp.: > 290 °C (Lit: > 290 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3304.7 (w), 2924.0 (w), 2855.6 (w), 1696.4 (s), 1655.6 (s), 1592.4 (s), 1577.2 (s), 1506.1 (w), 1469.7 (w), 1431.8 (w), 1402.9 (w), 1340.5 (s), 1251.6 (s), 1251.6 (s), 1175.4 (s), 1124.8 (w), 1107.6 (w), 1026.4 (w), 966.0 (w), 847.7 (w), 808.0 (s), 763.9 (w), 743.0 cm^{-1} (s).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

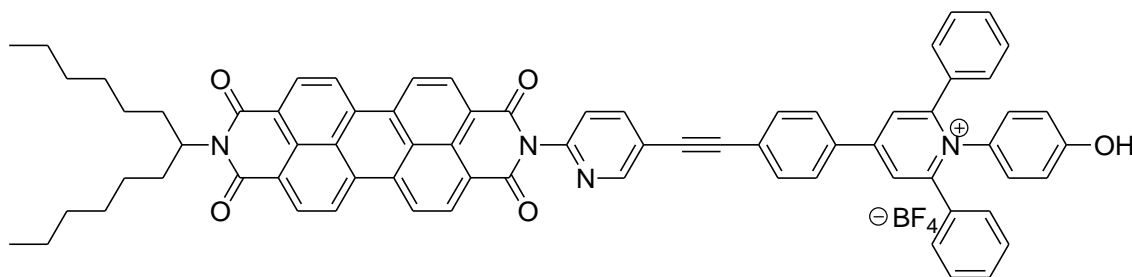
δ = 0.82 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.17 - 1.36 (m, 16 H, CH_2), 1.83 - 1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20 - 2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.32 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.15 - 5.20 (m, 1 H, NCH), 7.42 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH_{Aryl}), 8.03 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Aryl}), 8.60 - 8.71 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.83 ppm (s, 1 H, CH_{Aryl}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 79.6, 81.8, 120.1, 122.9, 123.0, 123.4, 123.7, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.8, 134.2, 135.4, 141.6, 148.6, 153.0, 163.2 ppm.

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 673.2941; Δ = - 0.0012
 Gef.: 673.2929.

5.2.1.15 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(ethinylpyridin-2-ylphenyl)pyridinium-tetrafluoroborat}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid



57

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. ⁽³³⁾ 100 mg (0.148 mmol) 2-(5-Ethinylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diiso-chinolin-1,3,8,10-tetraon, 168 mg (0.297 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-*N*-(4-phenol)pyridinium-tetrafluoroborat, 16.0 mg (20.9 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 4.10 mg (22.3 μ mol) CuI und 5.60 mg (21.4 μ mol) PPh₃ werden in 14 mL absol. THF gelöst. Anschließend wird 6.98 mL Triethylamin hinzugegeben und 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird 17 mL 2 M HCl zugegeben und viermal mit jeweils 34 mL CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet bevor das Lösungsmittel entfernt wird. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 15:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 15:1): 0.58

Ausbeute: 22.0 mg (19.4 μ mol, 1 %) roter Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3853.7 (w), 3745.7 (w), 3675.6 (w), 3648.9 (w), 3628.7 (w), 3055.2 (w), 2923.2 (w), 2853.8 (w), 2360.2 (w), 2853.8 (w), 2360.2 (w), 2340.4 (w), 1697.4 (s),

1655.1 (s), 1621.7 (s), 1592.7 (s), 1577.2 (s), 1510.4 (m), 1455.7 (m), 1431.1 (m), 1339.6 (s), 1282.6 (s), 1248.9 (s), 1200.1 (m), 1174.3 (s), 1104.3 (m), 1023.7 (m), 965.3 (w), 924.5 (w), 891.8 (w), 842.8 (s), 825.8 (s), 809.6 (s), 778.5 (m), 745.4 (s), 696.6 (s), 668.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.82 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.0 Hz, 6 H, CH_3), 1.18 - 1.40 (m, 16 H, CH_2), 1.85 - 1.93 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.20 - 2.28 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.13 - 5.20 (m, 1 H, N-CH), 6.86 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.5 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 6.94 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.7 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.18 - 7.38 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.51 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.73 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.4 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.92 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.7 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.05 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.5 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.11 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 8.49 - 8.70 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.86 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 10.18 ppm (s, 1 H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 23.8, 27.0, 29.2, 31.7, 32.3, 32.3, 32.4, 116.5, 122.8, 122.8, 123.3, 125.8, 128.3, 128.7, 129.4, 131.7, 132.8, 133.0, 135.3, 152.3, 157.6, 159.7, 163.2, 203.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3/DBU): λ_{max} (E_{rel}): 334.4 (0.43), 459.8 (0.25), 491.4 (0.62), 528.0 nm (1.00).

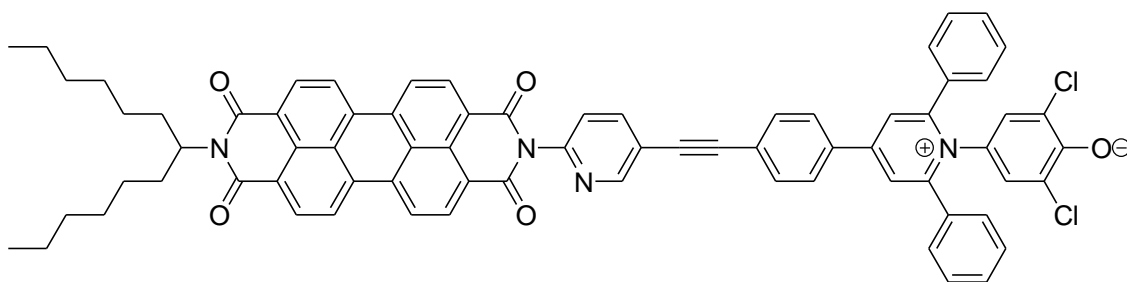
Fluoreszenz (CHCl_3/DBU): λ_{max} (I_{rel}): 535.7 (1.00), 579.1 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3/DBU , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0200, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.45.

HRMS ($C_{73}H_{59}N_4O_5$): Ber.: 1071.4533; $\Delta = + 0.0058$
 Gef.: 1071.4475.

$C_{73}H_{58}N_4O_5 \cdot BF_4 \cdot 2 H_2O$ [1193.5]: Ber.: C 73.43, H 5.23, N 4.69;
 Gef.: C 73.74, H 5.58, N 5.00.

5.2.1.16 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(ethinylpyridin-2-yl phenyl)pyridinio}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid



58

Die Reaktion wird unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. ⁽³³⁾
 71.4 mg (0.106 mmol) 2-(5-Ethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'*
e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon, 102 mg (0.159 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-
 pyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat), 11.0 mg (16.0 μ mol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 3.00 mg
 (16.0 μ mol) CuI und 4.00 mg (15.0 μ mol) PPh_3 werden in absol. THF (10 mL) gelöst.
 Anschließend wird Triethylamin (5.00 mL) zugegeben und 16 Stunden bei 80 °C gerührt.
 Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf dest. Wasser (100 mL)
 gegossen und viermal mit jeweils 75 mL $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten organischen
 Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das
 Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 15:1)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 15:1): 0.67

Ausbeute: 40 mg (35 μmol, 33 %) roter Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.5 (w), 2854.6 (w), 2360.3 (w), 2338.4 (w), 1696.4 (m), 1654.7 (s), 1618.5 (m), 1592.9 (s), 1577.1 (m), 1467.1 (w), 1431.6 (w), 1403.8 (w), 1339.4 (s), 1248.2 (s), 1174.3 (m), 1105.5 (w), 1027.6 (w), 965.0 (w), 841.4 (m), 825.8 (m), 809.9 (s), 765.3 (m), 746.2 (s), 694.7 (s), 667.9 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.83 (t, ³J_(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), 1.19 - 1.39 (m, 16 H, CH₂), 1.82 - 1.91 (m, 2 H, α-CH₂), 2.20 - 2.29 (m, 2 H, α-CH₂), 5.13 - 5.23 (m, 1 H, NCH), 7.19 (s, 2 H, CH_{Phenolat}), 7.30 - 7.50 (m, 10 H, CH_{Aryl}), 7.49 (d, ³J_(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.76 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 7.97 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{Aryl}), 8.09 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.13 (s, 2 H, CH_{Aryl}), 8.58 - 8.77 (m, 8 H, CH_{Perylen}), 8.90 ppm (s, 1 H, CH_{Pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 122.9, 123.5, 125.7, 128.3, 128.9, 129.4, 130.7, 131.9, 133.0, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}): 459.6 (0.30), 491.4 (0.64), 527.8 nm (1.00).

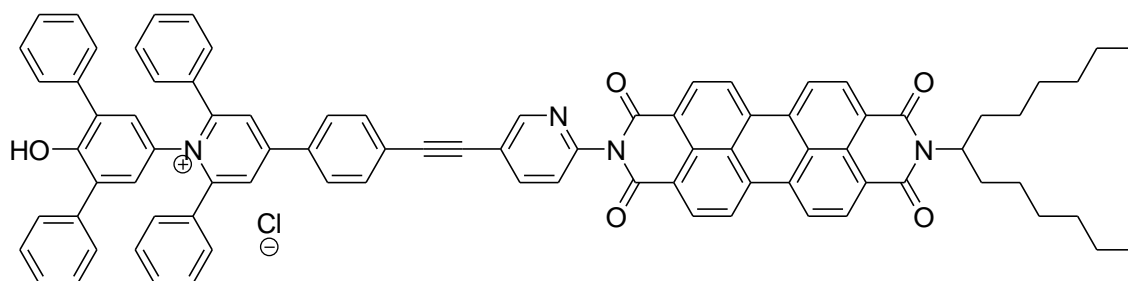
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}): 536.4 (1.00), 579.3 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0197$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.42.

MS (ESI^+): m/z (%): 1139.37 (100) [$M^+ + \text{H}$].

HRMS ($\text{C}_{73}\text{H}_{57}\text{O}_5\text{N}_4^{35}\text{Cl}_2$): Ber.: 1139.3661; $\Delta = + 0.0024$
Gef.: 1139.3685.

5.2.1.17 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{1-(3,5-diphenyl-4-phenol)-2,6-diphenyl-4-(ethinylpyridin-2-yl phenyl)pyridiniumchlorid}perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid



59

In 15 mL abs. THF werden in Argonschutzgasatmosphäre 100 mg (148 μmol) 2-(5-Ethinylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon und 213 mg (297 μmol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat) gelöst. ⁽³³⁾ Nach Zugabe von 16.0 mg (20.9 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$, 4.10 mg (22.3 μmol) CuI und 5.60 mg (21.0 μmol) PPh_3 wird auf 80 °C erhitzt. Es wird 6.70 mL Triethylamin zugegeben und 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch wird 20 mL 2 M HCl gegeben, dreimal mit je 20 mL CHCl_3 extrahiert, die

organischen Phasen mit dest. Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die abschließende Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1): 0.56

Ausbeute: 56.0 mg (45.8 μmol , 31 %) roter Feststoff

Zersetzungspunkt: 224 – 226 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.9 (w), 2361.9 (w), 1695.8 (m), 1657.0 (m), 1619.1 (m), 1592.9 (s), 1576.3 (m), 1464.9 (w), 1428.8 (w), 1403.1 (w), 1340.9 (s), 1248.4 (s), 1175.0 (w), 1123.0 (w), 966.2 (w), 843.6 (w), 810.1 (s), 748.1 (s), 696.2 (s), 672.8 cm^{-1} (w).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 123.0, 123.1, 123.5, 123.9, 124.6, 128.2, 128.6, 128.7, 128.8, 128.8, 129.0, 129.1, 129.1, 129.4, 129.5, 130.1, 131.9, 132.0, 133.0, 134.2, 135.5, 152.5, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3/DBU): λ_{max} (E_{rel}): 350.0 (0.55), 460.2 (0.27), 491.4 (0.63), 528.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3/DBU): λ_{max} (I_{rel}): 536.4 (1.00), 578.8 nm (0.51).

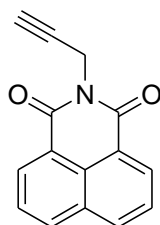
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0153, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.46.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1240.6 (10) [M^+ +OH], 1223.6 (40) [M^+ +H], 1041.4 (10), 694.4 (4), 653.5 (5).

HRMS (C₈₅H₆₇N₄O₅): Ber.: 1223.5111; $\Delta = + 0.0006$
Gef.: 1223.5117.

C₈₅H₆₇N₄O₅Cl · 3 H₂O [1312.5]: Ber.: C 77.70, H 5.60, N 4.26;
Gef.: C 77.37, H 5.38, N 4.87.

5.2.1.18 2-Prop-2-ynylbenzo[de]isochinolin-1,3-dion ⁽³⁴⁾



60

In 20 mL EtOH werden 1.00 g (5.05 mmol) Benzo[de]isochromen-1,3-dion suspendiert. Nach der Zugabe von 282 mg (5.05 mmol) Propargylamin wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das EtOH wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃): 0.49

Ausbeute: 1.07 g (4.55 mmol, 90 %) beigefarbener Feststoff

Schmp.: 232.9 – 233.5 °C (Lit: 235 -237 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3242.3 (w), 1686.8 (m), 1654.7 (s), 1624.1 (m), 1582.7 (m), 1512.0 (w), 1457.1 (w), 1437.0 (m), 1403.1 (m), 1377.4 (m), 1360.4 (m), 1330.8 (s), 1236.6 (s), 1223.6 (m), 1197.9 (w), 1177.2 (m), 1154.0 (w), 1114.8 (w), 1074.7 (w), 1028.6 (w), 1016.4 (w), 955.3 (m), 938.9 (w), 899.0 (w), 847.8 (m), 839.7 (w), 800.9 (w), 779.6 (s), 740.9 (w), 712.9 (w), 686.8 (w), 679.0 (w), 661.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.19 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.98 (s, 2 H, CH_2), 7.78 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$), 8.24 (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.65 ppm (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 29.4, 70.5, 78.6, 122.4, 127.0, 131.6, 134.3, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 360.6 (0.90), 379.4 nm (1.00).

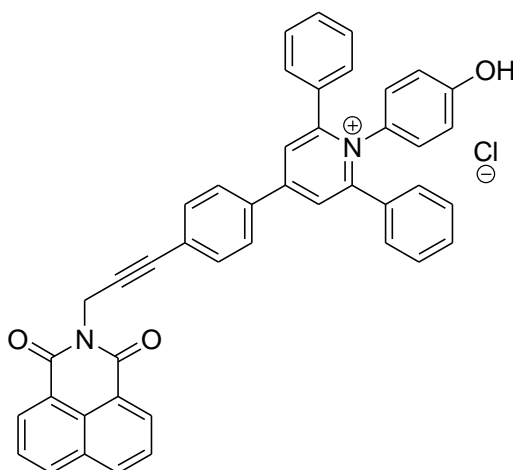
MS (EI^+): m/z (%): 235.2 (64) [M^+], 193.1 (24), 154.1 (10), 126.1 (24), 58.0 (40), 43.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$): Ber.: 235.0633; Δ = - 0.0004

Gef.: 235.0629.

C₁₅H₉O₂N [235.1]:	Ber.: C 76.59,	H 3.86,	N 5.95;
	Gef.: C 76.42,	H 3.96,	N 5.55.

**5.2.1.19 *N*-{1-(4-Phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinium
betain}naphthalin-1,8-dicarboximid**



61

Die Reaktion findet unter Luft- und Wasserausschluss in einer Argonatmosphäre statt.⁽³³⁾ Der Ansatz wird für die Dauer der Reaktion halbiert und in zwei verschiedenen Schlenkflasken durchgeführt.

In insgesamt 38 mL absol. THF werden 200 mg (354 µmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenyl-*N*-(4-phenol)pyridinium tetrafluoroborat, 148 mg (628 µmol) Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(propargylimid), 44.0 mg (64.0 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 16.0 mg (60.0 µmol) PPh₃ und 12.0 mg (64.0 µmol) CuI suspendiert. Zu dem Reaktionsgemisch werden 19.8 mL Triethylamin gegeben und für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die beiden Ansätze werden vereinigt, in 2 M HCl gegossen, dreimal mit je 100 mL CHCl₃ extrahiert, die organischen Phasen werden je

einmal mit 100 mL 2 M NaOH und dest. Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Säulenchromatographische Reinigung (1. Säule: Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1; 2. Säule: Al₂O₃, DCM/ MeOH 30:1)

***R_f* Wert** (Al₂O₃, DCM/MeOH 30:1): 0.62

Ausbeute: 29.0 mg (45.8 μmol, 11 %) gelber Feststoff

Zersetzungspunkt: 225 - 227 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055.7 (w), 1700.9 (w), 1661.2 (m), 1621.2 (s), 1588.3 (m), 1546.2 (w), 1510.4 (m), 1494.1 (w), 1436.7 (w), 1380.6 (m), 1333.8 (w), 1282.3 (w), 1235.9 (m), 1180.9 (w), 1104.4 (w), 1075.8 (w), 1026.8 (w), 1008.5 (w), 953.6 (w), 894.4 (w), 844.7 (m), 825.7 (w), 779.9 (s), 760.1 (s), 725.6 (w), 699.0 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 5.21 (s, 2 H, CH₂), 6.63 (d, ³*J*_(H,H) = 8.9 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 6.71 (d, ³*J*_(H,H) = 8.9 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.22 – 7.24 (m, 3 H, CH_{Phenyl}), 7.29 – 7.32 (m, 7 H, CH_{Phenyl}), 7.59 (d, ³*J*_(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.78 (t, ³*J*_(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.79 (t, ³*J*_(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Naphthyl}), 8.04 (s, 2 H, CH_{Pyrylium}), 8.25 (dd, ³*J*_(H,H) = 8.1 Hz, ⁴*J*_(H,H) = 1.0 Hz, 2 H, CH_{Naphthyl}), 8.66 ppm (dd, ³*J*_(H,H) = 7.4 Hz, ⁴*J*_(H,H) = 1.0 Hz, 2 H, CH_{Naphthyl}).

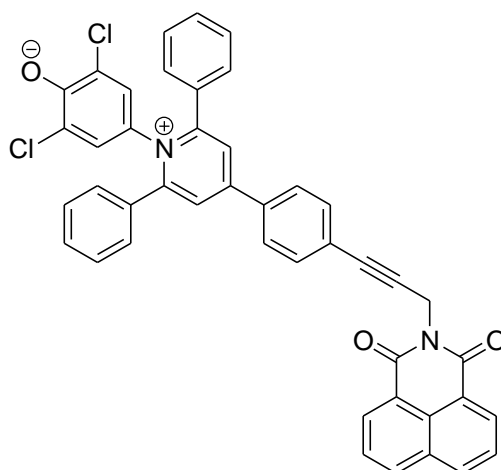
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 30.3, 80.9, 88.7, 117.3, 122.4, 125.5, 127.0, 127.8, 128.4, 128.7, 128.7, 129.3, 129.4, 129.7, 130.4, 131.7, 132.8, 133.1, 133.3, 134.5, 155.0, 157.6, 163.5 ppm.

UV/Vis (DCM/DBU): λ_{max} (E_{rel}) = 328.0 (1.00), 616.2 nm (0.10).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$): Ber.: 633.2178, $\Delta = + 0.0017$
 Gef.: 633.2195.

5.2.1.20 *N*-{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-(4-prop-1-ynylphenyl)pyridinio} naphthalin-1,8-dicarboximid



62

200 mg (366 μmol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat), 50.0 mg (212 μmol) Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-(propargylimid), 26.0 mg (36.0 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 9.20 mg (34.0 μmol) PPh_3 und 7.00 mg (36.0 μmol) CuI werden in 23 mL absol. THF suspendiert. ⁽³³⁾ Nach Zugabe von 11.6 mL Triethylamin wird 14.5 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 2 M HCl gegossen, dreimal mit CHCl_3 extrahiert, die organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Abschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Isohexan/EtOH 3:2)

R_f Wert (Kieselgel, Isohexan/EtOH 3:2): 0.23

Ausbeute: 60 mg (83 μ mol, 23 %) fliederfarbener Feststoff

Zersetzungspunkt: 240 - 242.5 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2360.2 (w), 2335.0 (w), 1700.0 (w), 1659.5 (m), 1619.9 (m), 1587.3 (m), 1481.3 (m), 1436.8 (m), 1380.5 (m), 1333.8 (m), 1236.3 (m), 1180.4 (m), 1028.7 (w), 953.1 (w), 844.6 (m), 808.2 (m), 778.0 (s), 766.9 (s), 697.9 (s), 667.8 (m), 662.9 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 5.18 (s, 2 H, CH_2), 6.84 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.37 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.00 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.35 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.36 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 1.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.62 ppm (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 1.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$).

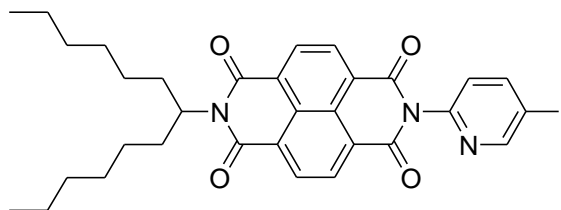
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 29.8, 80.6, 88.2, 121.4, 122.0, 123.8, 125.2, 126.9, 127.0, 128.0, 128.2, 129.2, 131.9, 132.8, 133.2, 133.4, 134.7, 157.7, 161.8, 163.6 ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 717.6 (1.5) [M^+ +OH], 701.7 (13) [M^+ +H], 505.5 (1.3).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$): Ber.: 701.1393; Δ = - 0.0009

Gef.: 701.1384.

5.2.1.21 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(3-iodpyridyl)naphthalin-tetracarboxyl-1,8:4,5-biscarboximid**63**

Die Reaktion findet unter Luft- und Wasserausschluss in einer Argon-Atmosphäre statt. 780 mg (2.91 mmol) 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxdianhydrid werden in 16 mL absol. DMF suspendiert. Anschließend werden 582 mg (2.91 mmol) 1-Hexylheptylamin und 644 mg (2.91 mmol) 2-Amino-5-iodopyridin zugegeben und bei 110 °C 20 Stunden gerührt. Die Reaktion wird mit der Zugabe von 60 mL 2 M HCl beendet, es wird dreimal mit je 60 mL CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 60 mL H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃): 0.52

Ausbeute: 493 mg (757 μmol, 26 %) hellbrauner Feststoff

Schmp.: 67.0 - 68.7 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.0 (w), 2921.8 (m), 2853.2 (w), 1720.6 (w), 1704.1 (m), 1681.9 (m), 1661.0 (s), 1578.8 (m), 1447.9 (m), 1401.0 (w), 1373.5 (w), 1359.8 (w), 1336.6 (s), 1323.7 (s), 1244.7 (s), 1213.2 (m), 1194.0 (m), 1126.1 (w), 1097.6 (w), 1077.5 (w), 1004.6 (m), 975.3 (w), 877.8 (w), 861.7 (w), 846.7 (w), 825.9 (w), 767.8 (s), 755.2 (m), 716.8 (m), 689.1 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.83 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.20 - 1.32 (m, 16 H, CH_2), 1.85 - 1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20 - 2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16 (m, 1 H, NCH), 7.21 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.2 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 0.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.26 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.2 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 2.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.76 - 8.80 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.94 ppm (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.3 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 0.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

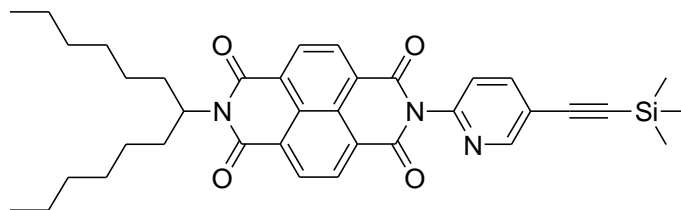
δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.1, 31.7, 32.3, 55.4, 94.0, 125.8, 127.0, 127.1, 131.4, 147.0, 147.9, 156.4, 162.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 361.0 (0.86), 381.2 nm (1.00).

MS (EI^+): m/z (%): 651.3 (71) [M^+], 566.0 (15), 482.0 (15), 471.0 (100), 452.0 (15), 344.2 (10), 249.1 (10).

HRMS ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_3\text{I}$): Ber.: 651.1594; Δ = \pm 0.0000
Gef.: 651.1594.

5.2.1.22 2-(1-Hexylheptyl)-7-(5-trimethylsilanylethynyl-pyridin-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon



64

Die Reaktion findet unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argonatmosphäre statt.
⁽³³⁾ In 26 mL absol. THF werden 439 mg (674 μ mol) *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(3-iodopyridyl)-naphthalin-tetracarboxyl-1,8:4,5-biscarboximid, 1.90 mL (13.5 mmol) Ethynyltrimethylsilan, 17.9 mg (68.5 μ mol) PPh₃, 34.0 mg (48.9 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 13.0 mg (68.5 μ mol) CuI suspendiert. Nach Zugabe von 11.4 mL Triethylamin wird 16 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird in 75 mL 2 M HCl gegeben, dreimal mit je 100 mL CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 200 mL H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM)

***R_f* Wert** (Kieselgel, DCM): 0.60

Ausbeute: 404 mg (650 μ mol, 96 %) hellbrauner Feststoff

Schmp.: 80.0 - 80.3 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.9 (w), 2854.4 (w), 1721.4 (w), 1705.4 (m), 1663.2 (s), 1578.7 (m), 1448.1 (m), 1364.1 (w), 1324.4 (s), 1245.6 (s), 1193.2 (m), 1097.3 (w), 1025.0 (w), 975.4 (w), 868.5 (s), 841.8 (s), 793.8 (w), 767.7 (s), 719.5 (s), 660.8 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.29 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.83 (t, ³*J*_(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH₃), 1.22 – 1.32 (m, 16 H, CH₂), 1.84 – 1.89 (m, 2 H, β-CH₂), 2.18 – 2.25 (m, 2 H, β-CH₂), 5.16 (m, 1 H, NCH), 7.39 (m, 1 H, CH_{Pyridyl}), 7.99 (d, ³*J*_(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridyl}), 8.79 ppm (m, 5 H, 4 CH_{Naphthyl} / CH_{Pyridyl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = -0.3, 14.0, 22.5, 26.9, 29.1, 31.7, 32.3, 55.4, 100.1, 100.4, 126.2, 127.0, 127.1, 130.6, 131.3, 141.3, 147.4, 152.6, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 343.4 (0.50), 360.8 (0.83), 381.4 nm (1.00).

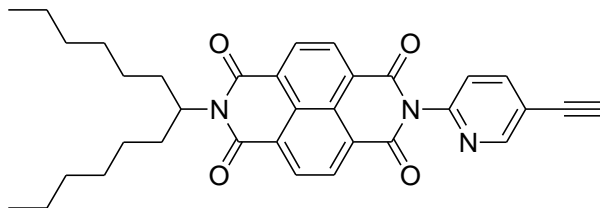
MS (EI⁺): *m/z* (%): 621.3 (40) [*M*⁺], 536.1 (10), 441.1 (100), 424.0 (80), 369.1 (9), 323.1 (10), 249.1 (15), 147.1 (10).

HRMS (C₃₇H₄₃N₃O₄Si):

Ber.: 621.3023;

Δ = - 0.0010

Gef.: 621.3033.

5.2.1.23 2-(5-Ethynyl-pyridin-2-yl)-7-(1-hexylheptyl)-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon**65**

390 mg (627 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-7-(5-trimethylsilanylethynylpyridin-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon werden in 41 mL THF gelöst.⁽³³⁾ Bei RT werden 1.39 mL (1.39 mmol, 1 M in THF) einer Bu_4NF -Lösung zugegeben und 30 Sekunden gerührt. Durch Zugabe von 200 mL Wasser wird die Reaktion abgebrochen, das Reaktionsgemisch dreimal mit je 150 mL CHCl_3 extrahiert und die organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Mittels Säulenchromatographie wird das Produkt aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM)

R_f Wert (Kieselgel, DCM): 0.43

Ausbeute: 191 mg (347 μmol , 55 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 168.0 - 169.6 $^{\circ}\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3256.7 (w), 2923.8 (w), 2855.9 (w), 1720.7 (w), 1705.0 (m), 1662.6 (s), 1579.2 (m), 1448.2 (m), 1365.1 (w), 1338.2 (s), 1324.5 (s), 1245.8 (s), 1193.3 (m), 1099.1 (w), 1024.7 (w), 975.6 (w), 866.1 (w), 832.2 (w), 770.0 (s), 719.9 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.83 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.22 – 1.31 (m, 16 H, CH_2), 1.84 – 1.90 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.18 – 2.25 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.33 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.16 (m, 1 H, NCH), 7.39 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.1 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 0.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.03 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.1 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 2.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.76 – 8.80 ppm (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.80 ppm (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.3 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 0.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.1, 31.7, 32.3, 55.4, 79.4, 82.0, 120.3, 123.6, 126.2, 127.0, 127.1, 130.7, 131.4, 141.7, 148.0, 153.0, 162.8 ppm.

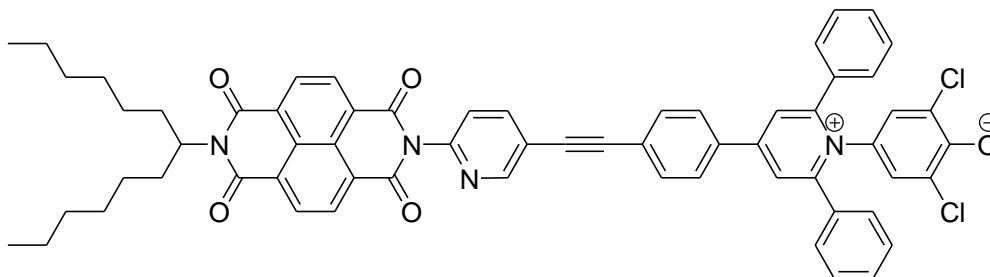
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 343.2 (0.49), 360.6 (0.82), 381.2 nm (1.00).

MS (EI^+): m/z (%): 549.1 (10) [M^+], 369.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 549.2628; Δ = - 0.0020

Gef.: 549.2608.

5.2.1.24 2-(1-Hexylheptyl)-7-{1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-ethinyl-pyridin-2-ylphenyl}pyridinio}benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon



66

Die Reaktion wird mit Hilfe der Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. ⁽³³⁾ In 11.5 mL absol. THF werden 100 mg (183 μ mol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat), 58.0 mg (106 μ mol) 2-(5-Ethinyl-pyridin-2-yl)-7-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon, 13.0 mg (18.0 μ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 4.60 mg (17.0 μ mol) PPh₃ und 3.50 mg (18.0 μ mol) CuI suspendiert und auf 80 °C erhitzt. Nach Zugabe von 5.8 mL Triethylamin wird 9 Stunden bei 80 °C gerührt, anschließend in 50 mL 2 M HCl gegossen und dreimal mit je 75 mL CHCl₃ extrahiert. Die organischen Phasen werden mit je 100 mL 2 M NaOH und dest. Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und durch Säulenchromatographie gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, DCM/EtOH 20:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, DCM/EtOH 20:1): 0.44

Ausbeute: 11.0 mg (10.8 μ mol, 10 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3067.8 (w), 2925.7 (w), 2855.6 (w), 1705.6 (w), 1664.3 (m), 1618.3 (m), 1598.1 (m), 1578.4 (m), 1563.4 (w), 1468.3 (m), 1448.1 (m), 1396.8 (w), 1365.0 (w),

1337.8 (s), 1324.9 (s), 1245.9 (s), 1189.1 (m), 1097.5 (m), 1025.4 (w), 999.0 (w), 975.1 (w), 876.0 (w), 839.8 (m), 823.3 (m), 797.3 (m), 767.3 (s), 719.5 (m), 695.4 (s), 667.8 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.82 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.2$ Hz, 6 H, CH_3), 1.21 – 1.30 (m, 16 H, CH_2), 1.85 – 1.86 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.20 – 2.22 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m, 1 H, NCH), 7.32 – 7.39 (m, 6 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.44 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 7.63 – 7.65 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.69 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenolat}}$), 7.75 – 7.76 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.96 – 8.00 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.08 – 8.11 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.15 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$), 8.19 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$), 8.79 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.88 – 8.89 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.1, 31.7, 32.3, 55.4, 88.8, 92.6, 121.5, 123.8, 126.0, 127.0, 127.1, 128.4, 128.5, 128.7, 129.7, 130.6, 131.4, 132.5, 133.0, 141.2, 148.0, 152.5, 157.4, 162.8 ppm.

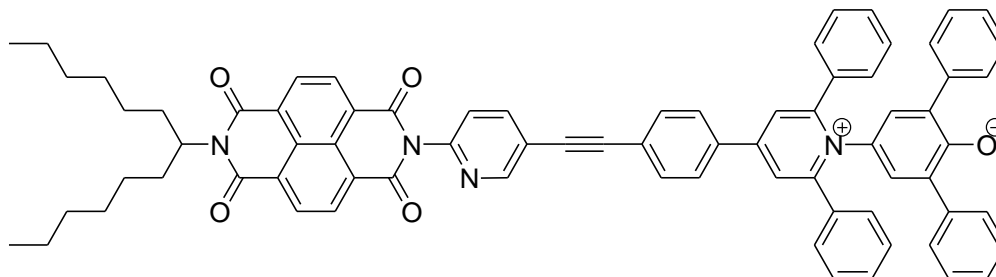
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 362.0 (1.00), 381.8 (0.96), 623.4 nm (0.06).

MS (FAB^+): m/z (%): 1034.0 (2) [$M^+ + \text{OH}$], 1016.2 (7) [$M^+ + \text{H}$], 833.9 (1), 584.7 (2).

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{52}^{35}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5$): Ber.: 1015.3393; $\Delta = + 0.0010$

Gef.: 1015.3403.

5.2.1.25 2-(1-Hexylheptyl)-7-{1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)-2,6-diphenyl-4-ethinyl-pridin-2-ylphenyl}pyridinio}benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon



67

Die Reaktion findet unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss in einer Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik statt. ⁽³³⁾ 100 mg (159 μmol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat), 58.0 mg (106 μmol) 2-(5-Ethinyl-pridin-2-yl)-7-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon, 11.0 mg (16.0 μmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.00 mg (15.0 μmol) PPh_3 und 3.00 mg (16.0 μmol) CuI werden in 10 mL absol. THF suspendiert, auf 80 °C erhitzt und mit 5 mL Triethylamin versetzt. Nach 17-stündigem Rühren bei 80 °C wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL 2 M HCl abgebrochen, das Rohgemisch wird dreimal mit je 50 mL CHCl_3 extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen einmal mit 2 M NaOH und dest. Wasser (je 75 mL) gewaschen, bevor sie über Na_2SO_4 getrocknet und säulenchromatographisch aufgereinigt werden.

Säulenchromatographische Reinigung (1. Aufreinigung: Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 7:1;

2. Aufreinigung: Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1)

R_f Wert (Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1): 0.29

Ausbeute: 11 mg (10 μmol , 9 %) dunkelgrüner Feststoff

Schmp.: 175.5 - 177.1 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054.1 (w), 2923.5 (m), 2853.8 (w), 1722.2 (w), 1705.9 (m), 1666.1 (s), 1619.1 (m), 1597.6 (m), 1579.9 (m), 1514.3 (w), 1492.5 (w), 1466.7 (m), 1434.4 (m), 1372.2 (w), 1338.7 (s), 1325.9 (s), 1294.2 (m), 1247.3 (s), 1193.7 (m), 1097.5 (w), 1027.8 (w), 1008.8 (w), 998.8 (w), 975.9 (w), 875.8 (w), 839.9 (w), 826.4 (w), 799.6 (w), 769.2 (m), 758.9 (m), 720.6 (w), 695.5 cm^{-1} (s).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.82 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.20 – 1.33 (m, 16 H, CH_2), 1.83 – 1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18 – 2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16 (m, 1 H, NCH), 6.63 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.12 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.21 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.29 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.44 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Spacer-Pyridyl}}$), 7.45 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.80 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.92 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.4 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.09 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$), 8.10 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Spacer-Pyridyl}}$), 8.73 – 8.81 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.89 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Spacer-Pyridyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.1, 29.7, 31.7, 32.2, 55.4, 88.9, 92.4, 123.8, 125.6, 126.3, 127.0, 127.4, 127.7, 128.0, 129.1, 130.4, 131.4, 133.1, 133.9, 141.1, 148.1, 152.5, 156.9, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 362.0 (1.00), 381.6 (0.95), 752.0 nm (0.09).

MS (FAB^+): m/z (%): 1115.0 (2) [M^+ +OH], 1099.7 (12) [M^+ +H], 933.0 (2), 917.5 (4), 663.7 (3), 535.3 (3), 505.1 (2).

HRMS (C₇₅H₆₂N₄O₅):

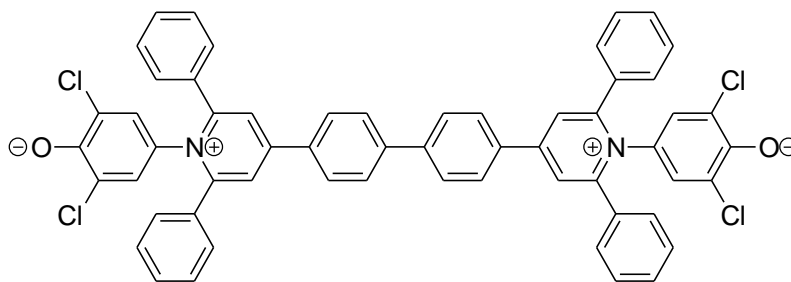
Ber.: 1099.4798,

$\Delta = - 0.0013$

Gef.: 1099.4785.

5.2.2 Synthese der E_T -Bichromophore

5.2.2.1 $E_T(33)$ -Dyad



68

Die Reaktion wird mit Hilfe der Schlenktechnik unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

⁽⁴²⁾ In 20 mL absol. Toluol werden 500 mg (913 μmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat), 81.0 mg (251 μmol) Tetrabutylammoniumbromid und 25.0 mg (110 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ suspendiert. Nach Zugabe von 1 mL Triethylamin wird 16 Stunden bei 120 °C gerührt. Durch Zugabe 100 mL 2 M HCl wird die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionslösung wird dreimal mit je 100 mL CHCl_3 extrahiert, die organischen Phasen werden mit je 100 mL 2 M NaOH und dest. Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatographisch aufgereinigt. Anschließend wird der Farbstoff aus EtOH mit 2 M NaOH umgefällt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 2:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 2:1) : 0.66

Ausbeute: 166 mg (164 μmol , 36 %) rot-lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3186.5 (w), 3051.4 (w), 2362.1 (w), 2338.8 (w), 1616.4 (m), 1590.4 (m), 1573.6 (m), 1558.7 (m), 1531.0 (m), 1504.7 (s), 1489.7 (s), 1449.2 (w), 1443.8 (w), 1391.3 (w), 1350.9 (w), 1259.5 (m), 1240.5 (m), 1183.4 (w), 1158.1 (w), 1122.2 (w), 1062.2 (w), 1039.5 (m), 1000.0 (w), 983.6 (w), 925.6 (w), 894.7 (w), 886.9 (w), 872.1 (w), 834.5 (w), 819.9 (m), 792.0 (w), 781.8 (m), 771.1 (s), 744.0 (w), 697.7 (s), 667.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS):

δ = 7.05 (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.47 – 7.54 (m, 20 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.10 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.38 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.57 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

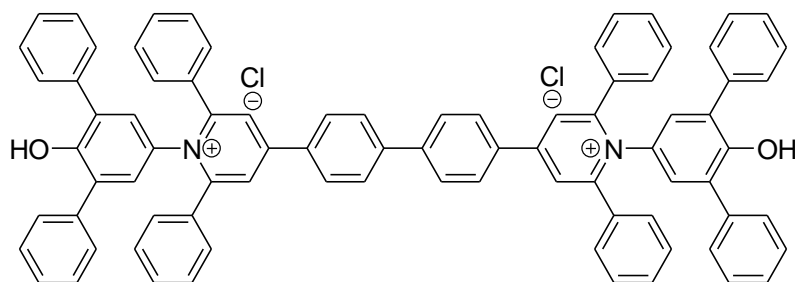
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS):

δ = 123.1, 125.3, 127.6, 128.2, 128.3, 129.3, 129.6, 130.1, 133.7, 142.9, 155.2, 157.7, 160.6 ppm.

UV/Vis (DCM): λ_{max} (E_{rel}) = 362.8 (1.00), 555.2 nm (0.10).

HRMS ($\text{C}_{58}\text{H}_{37}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$):	Ber.: 935.1593;	Δ = - 0.0021
	Gef.: 935.1572.	

$\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [1006.8]:	Ber.: C 69.19,	H 4.41,	N 2.78;
	Gef.: C 69.58,	H 4.30,	N 2.78.

5.2.2.2 *E_T*(30)-Dyad

69

Die Reaktion findet in einer Argonatmosphäre unter Luft- und Wasserausschluss mit Hilfe der Schlenktechnik statt. ⁽⁴²⁾ 500 mg (793 μ mol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat), 70.4 mg (218 μ mol) Bu₄NBr und 22.0 mg (95.5 μ mol) Pd(OAc)₂ werden in 20 mL absol. Toluol suspendiert. 1 mL Triethylamin wird zugegeben, die Reaktionslösung 20 Stunden auf 120 °C erhitzt und nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von 100 mL 2 M HCl abgebrochen. Es wird dreimal mit je 100 mL CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit 2 M NaOH und dest. Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie.

Säulenchromatographische Reinigung (Al₂O₃, DCM/EtOH 40:1)

***R_f* Wert** (Al₂O₃, DCM/EtOH 20:1): 0.71

Ausbeute: 89 mg (81 μ mol, 20 %) gelber Farbstoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050.0 (w), 1619.4 (m), 1595.6 (m), 1575.6 (w), 1562.3 (w), 1543.1 (w), 1493.5 (m), 1464.9 (m), 1420.8 (m), 1358.3 (w), 1241.1 (m), 1123.5 (w), 1063.2 (w),

1048.2 (w), 1029.2 (w), 1001.6 (w), 889.1 (w), 823.6 (w), 759.5 (m), 730.6 (m), 698.0 (s), 673.7 (m), 673.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 5.58 (s, 2 H, OH), 7.10 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.1$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.32 – 7.41 (m, 28 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.74 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 4.1$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.12 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.24 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

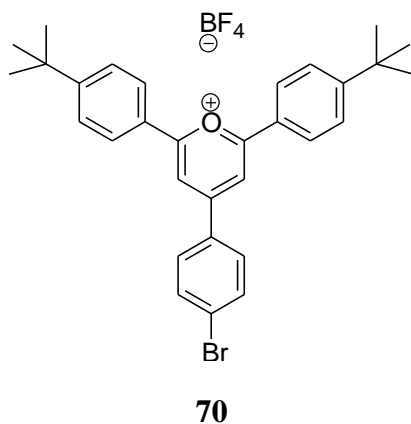
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 125.9, 128.4, 128.5, 128.9, 129.0, 129.1, 129.3, 129.6, 130.1, 130.2, 131.8, 133.4, 133.8, 135.1, 135.9, 136.7, 143.0, 149.9, 155.8, 157.0 ppm.

UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DBU}$): λ_{max} (E_{rel}) = 358.6 (1.00), 735.2 nm (0.22).

MS (FAB^+): m/z (%): 1150.6 (15), 1137.4 (8), 1117.7 (18) [$M^+ + \text{OH}$], 1102.6 (85) [$M^+ + \text{H}$], 873.5 (15), 857.6 (85), 779.5 (7), 652.5 (9), 627.5 (11), 576.0 (14), 559.4 (10), 551.4 (62), 500.4 (9).

HRMS ($\text{C}_{82}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$): Ber.: 1102.4487; $\Delta = + 0.0002$
Gef.: 1102.4489.

5.2.2.3 4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis-(4-*tert*-butylphenyl)pyrylium tetrafluoroborat

5.00 g (27.0 mmol) 4-Brombenzaldehyd werden mit 9.50 g (54.1 mmol) 4-*tert*-Butylacetophenon und 10 mL POCl₃ auf 50 °C erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.⁽¹⁶⁾ Die während der Reaktion entstandene hoch viskose Substanz wird in 25 mL Aceton gelöst und in 90 mL kaltes Ethanol gegossen. Nach Einengung und Zugabe von 4 mL HBF₄ (50 % aq.) wird das Produkt als gelber Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 207 mg (352 µmol, 2 %) gelber Feststoff

Schmp.: 231 - 233 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961.5 (w), 1739.6 (w), 1621.0 (s), 1605.1 (m), 1583.8 (s), 1564.0 (w), 1520.1 (w), 1493.7 (s), 1457.8 (m), 1410.3 (w), 1400.7 (w), 1370.1 (w), 1320.0 (w), 1303.1 (w), 1270.8 (w), 1243.7 (w), 1226.7 (m), 1196.7 (w), 1114.2 (w), 1093.8 (m), 1054.9 (s), 1029.5 (s), 1008.6 (s), 981.9 (w), 955.6 (w), 879.4 (w), 849.0 (m), 834.1 (s), 777.7 (w), 763.4 (w), 747.8 (w), 727.9 (w), 700.0 (w), 683.9 (w), 664.8 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 1.45$ (s, 18 H, CH_3), 7.60 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.22 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.36 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.53 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyrylium}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

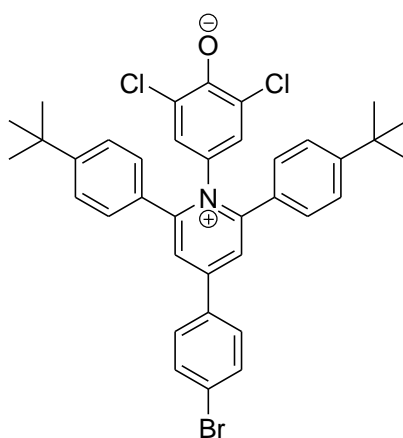
$\delta = 30.9, 35.7, 77.2, 113.5, 125.7, 127.6, 128.7, 130.9, 131.1, 131.3, 133.6, 150.6, 160.5, 170.2$ ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 499.0 (68) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{32}^{79}\text{BrO}^+$): Ber.: 499.1637; $\Delta = \pm 0.0000$

Gef.: 499.1637.

5.2.2.4 4-(4-Bromophenyl-2,6-di-(4-*tert*-butyl)phenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)



71

207 mg (352 μmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis-(4-*tert*-butylphenyl)pyrylium tetrafluoroborat werden zusammen mit 135 mg (756 μmol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol in 2.1 mL siedendem absol. Ethanol gelöst. ⁽¹⁵⁾ Nach Zugabe von 115 mg (1.39 mmol) wasserfreiem NaOAc wird drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Zur heißen Reaktionslösung wird 2.1 mL 5 % aq. NaOH gegeben, das Ethanol wird größtenteils destillativ entfernt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, mit 1 % aq. NaOH und dest. Wasser gewaschen und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Die abschließende Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.90

Ausbeute: 148 mg (224 μmol , 64 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3175.7 (w), 3056.5 (w), 2961.5 (w), 2862.7 (w), 1618.7 (m), 1587.3 (m), 1548.6 (w), 1477.6 (s), 1487.6 (s), 1386.1 (w), 1360.0 (w), 1262.6 (w), 1238.6 (w), 1162.3 (w), 1106.0 (w), 1091.7 (w), 1075.1 (w), 1044.1 (w), 1029.2 (w), 1016.2 (w), 1002.0 (m), 944.1 (w), 905.8 (w), 874.6 (w), 823.9 (s), 795.7 (s), 769.7 (w), 751.8 (m), 663.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.30 (s, 18 H, CH_3), 6.54 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.21 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.42 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.69 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.75 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.98 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 31.0, 35.0, 116.2, 124.6, 125.1, 125.9, 126.2, 127.7, 128.9, 129.0, 129.8, 132.6, 133.3, 153.7, 154.6, 158.1, 163.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 324.6 (1.00), 622.6 nm (0.08).

MS (FAB^+): m/z (%): 1318.2 (5) [$2 M^+ + \text{H}$], 660.2 (100) [$M^+ + \text{H}$], 644.2 (15) [$M^+ - \text{CH}_3$].

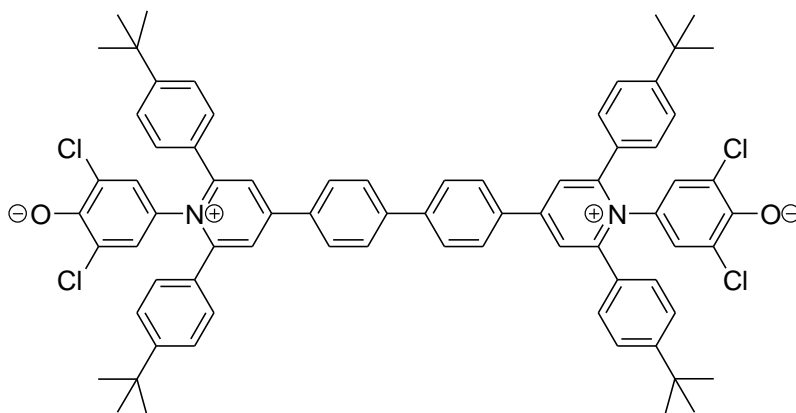
HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{BrCl}_2\text{NO}$): Ber.: 660.1260; $\Delta = -0.0008$

Gef.: 660.1252.

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BrCl}_2\text{NO} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ [668.5]: Ber.: C 66.48, H 5.28, N 2.10;

Gef.: C 66.87, H 5.60, N 1.75.

5.2.2.5 Dyad 72



72

Die Reaktion findet in Argonatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss statt. In 12 mL absol. Toluol werden 110 mg (167 μmol) 4-(4-Bromphenyl-2,6-di-(4-*tert*-butyl)phenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) gelöst und erhitzt. ⁽⁴²⁾ Bei 70 °C werden 14.6 mg (64.2 μmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 48.0 mg (147 μmol) Tetrabutylammoniumbromid, bei 100 °C wird 0.58 mL Triethylamin zugegeben. Die Reaktion erfolgt bei 120 °C innerhalb von 16 Stunden. Nach dem Abkühlen wird auf 70 mL 2 M HCl gegossen, mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase wird mit 2 M NaOH und dest. Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.11

Ausbeute: 14.0 mg (12.1 μmol , 7 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963.6 (w), 1616.2 (m), 1602.1 (s), 1562.5 (w), 1525.7 (s), 1504.3 (s), 1488.2 (s), 1435.7 (w), 1394.2 (w), 1363.2 (w), 1246.3 (w), 1246.3 (m), 1201.9 (w), 1154.0 (w), 1104.4 (w), 1060.3 (w), 1041.6 (w), 1023.2 (w), 1002.6 (w), 888.5 (w), 864.7 (w), 829.4 (s), 821.9 (s), 790.0 (m), 763.9 (w), 750.0 (m), 735.3 (w), 698.1 (w), 668.4 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

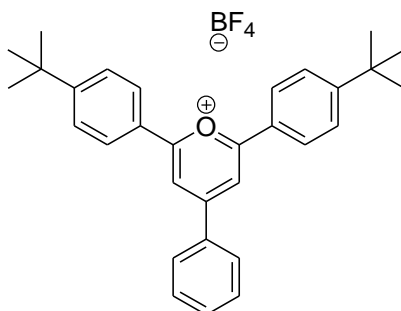
δ = 1.27 (s, 36 H, CH_3), 6.53 (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.21 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.40 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.86 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.95 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.04 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 366 (63400), 622 nm (5500).

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1177.2 (0.01) [M +OH], 1158.1 (0.04) [M], 1144.1 (0.01), 996.0 (0.01), 765.2 (0.05), 612.2 (0.05).

HRMS ($\text{C}_{74}\text{H}_{68}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClN}_2\text{O}_2$): Ber.: 1158.4026; $\Delta = + 0.0019$
Gef.: 1158.4045.

$\text{C}_{74}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [1210.4]: Ber.: C 73.26, H 6.15, N 2.31;
Gef.: C 73.22, H 5.86, N 2.21.

5.2.2.6 2,6-Bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluoroborat ⁽⁴³⁾**73**

Die Reaktion wird unter Argonatmosphäre gehandhabt. 1.00 g (5.67 mmol) 4-*tert*-Butylacetophenon wird zusammen mit 300 mg (2.84 mmol) Benzaldehyd vorgelegt und langsam tropfenweise bei RT mit 0.84 mL (6.81 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. Es wird eine weitere Stunde bei RT gerührt, anschließend wird die Lösung zwei Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die hochviskose Reaktionsmischung in 20 mL Et_2O gegossen, der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert, mit viel Et_2O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 356 mg (700 μmol , 25 %) dunkelgelber Feststoff

Schmp.: > 250 °C (Lit: 258 – 260 °C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963.2 (w), 1619.0 (s), 1600.0 (m), 1494.7 (s), 1463.0 (m), 1405.8 (w), 1369.4 (w), 1318.8 (w), 1302.4 (w), 1270.3 (m), 1245.7 (w), 1223.8 (m), 1194.9 (w), 1165.4 (w), 1135.0 (w), 1114.3 (w), 1056.5 (m), 1045.8 (s), 1033.1 (s), 1009.6 (m), 998.3 (m), 981.6 (w), 953.3 (w), 877.9 (w), 847.9 (m), 833.8 (w), 818.1 (w), 770.9 (m), 747.2 (w), 720.2 (w), 702.6 (w), 684.4 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.40 (s, 18 H, CH_3), 7.42 – 7.51 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.74 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.27 – 8.30 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.29 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.51 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyrylium}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

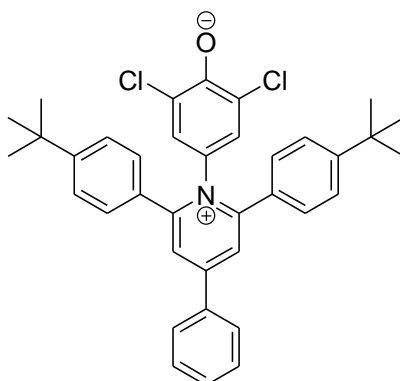
δ = 30.9, 35.7, 114.0, 125.8, 127.5, 128.5, 129.8, 130.2, 132.3, 135.0, 160.2, 165.6, 170.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 376.2 (1.00), 439.6 nm (0.78).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 490.4 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 439$ nm, $E_{439 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0186$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.51.

MS (FAB^+): m/z (%): 421.3 (100) [M^+].

5.2.2.7 4-{2,6-Bis[4-(*tert*-butyl)phenyl]-4-phenylpyridinio}-2,6-dichlorphenolat**74**

In 19 mL siedendem absol. Ethanol werden 200 mg (393 μmol) 2,6-Bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluoroborat und 121 mg (684 μmol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol suspendiert. ⁽¹⁶⁾ Nach Zugabe von 104 mg (1.26 mmol) wasserfreiem NaOAc wird drei Stunden refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird zur heißen Reaktionslösung 2 mL 5 % aq. NaOH gegeben, der Ethanol destillativ entfernt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit je 50 mL 1 % aq. NaOH und dest. Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Abschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 12:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 12:1): 0.39

Ausbeute: 53.0 mg (91.3 μmol , 23 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: 292 - 294 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961.0 (w), 1618.6 (m), 1549.2 (m), 1517.3 (s), 1485.9 (m), 1417.8 (w), 1395.3 (w), 1361.2 (w), 1260.6 (m), 1151.3 (w), 1102.3 (w), 1060.5 (w), 1041.3 (w), 1023.3 (w), 889.0 (w), 869.7 (w), 836.9 (w), 826.9 (m), 790.4 (m), 764.7 (s),

744.1 (m), 734.8 (w), 717.7 (w), 688.7 (w), 658.2 (w), 638.5 (w), 620.0 (w), 607.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 1.30 (s, 18 H, CH₃), 6.55 (s, 2 H, CH_{Phenol}), 7.22 (d, ³*J*_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{*tert*-Butylphenyl}), 7.41 (d, ³*J*_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{*tert*-Butylphenyl}), 7.60 – 7.64 (m, 3 H, CH_{Phenyl}), 7.82 (d, ³*J*_(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 8.01 ppm (s, 2 H, CH_{Pyridyl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 31.0, 35.0, 116.5, 124.6, 125.4, 126.0, 126.1, 127.7, 128.9, 129.9, 130.0, 132.5, 133.8, 154.5, 155.2, 157.9, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 310.8 (1.00), 603.2 nm (0.11).

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1161.1 (3) [2 *M*⁺+H], 596 (3), [*M*⁺+OH], 580 (100) [*M*⁺+H], 564 (10) [*M*⁺-CH₃], 548 (3), 523 (3), 420 (3).

HRMS (C ₃₇ H ₃₆ ³⁵ Cl ₂ NO):	Ber.: 580.2174;	Δ = - 0.0018
	Gef.: 580.2156.	

C₃₇H₃₅Cl₂NO·H₂O [597.2]:	Ber.: C 74.24,	H 6.23,	N 2.34;
	Gef.: C 74.10,	H 6.15,	N 2.07.

5.2.2.8 4,9-Bis(4-trimethylsilanylethynylphenyl)diamantan**75**

Unter Argon werden in 40 mL absol. THF 4,9-Di(4-iodophenyl)diamantan (300 mg, 507 μmol), PPh_3 (31.4 mg, 121 μmol), CuI (24.0 mg, 123 μmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (121 mg, 173 μmol) suspendiert, anschließend werden Ethynyltrimethylsilan (2.86 mL, 20.3 mmol) und 20 mL Triethylamin bei RT zugetropft. ⁽³³⁾ Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei RT gerührt, dann werden nochmals 0.8 mL (5.6 mmol) Ethynyltrimethylsilan zugetropft und es wird 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend in 100 mL dest. Wasser gegossen und dreimal mit je 100 mL CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und der Entfernung des Lösungsmittels folgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Isohexan 1:10)

R_f Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Isohexan 1:10): 0.19

Ausbeute: 96.0 mg (180 μmol , 36 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2881.1 (w), 2361.2 (w), 2157.6 (w), 1499.2 (w), 1459.3 (w), 1252.4 (m), 1112.6 (w), 1074.2 (w), 1048.2 (w), 1018.4 (w), 985.3 (w), 866.0 (s), 830.6 (s), 797.4 (m), 758.0 (m), 699.4 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.24 (s, 18 H, SiCH_3), 1.93 – 1.95 (m, 18 H, CH_2 Diamantan), 7.32 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.42 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.0, 34.3, 37.3, 43.2, 93.4, 105.3, 120.2, 125.0, 131.7, 151.0 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 532.1 (60) [M^+], 571.1 (100), 251.2 (70).

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Si}_2$): Ber.: 532.2982; Δ = - 0.0003

Gef.: 532.2979.

5.2.2.9 4,9-Bis(4-ethinylphenyl)diamantan



76

96.0 mg (180 μmol) 4,9-Bis(4-trimethylsilanylethynylphenyl)diamantan werden in 11 mL THF gelöst. ⁽³³⁾ 0.8 mL (0.8 mmol, 1 M in THF) Bu_4NF werden zugegeben und eine Minute bei RT gerührt. Durch Zugabe von 30 mL dest. Wasser wird die Reaktion abgebrochen, die Reaktionslösung dreimal mit je 30 mL CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂/Isohexan 1:9)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CH₂Cl₂/Isohexan 1:9): 0.28

Ausbeute: 30 mg (77 μmol, 43 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3276.1 (m), 2911.4 (w), 2878.0 (m), 2848.2 (w), 1604.2 (w), 1500.4 (w), 1460.1 (w), 1435.1 (w), 1336.2 (w), 1287.6 (w), 1269.9 (w), 1226.9 (w), 1115.7 (w), 1073.8 (w), 1048.3 (w), 1014.4 (w), 983.8 (w), 949.4 (w), 836.0 (s), 797.6 (m), 737.6 (w), 670.7 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

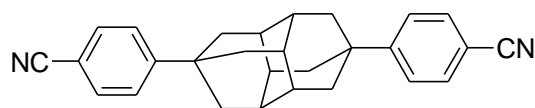
δ = 1.97 – 1.99 (m, 18 H, CH₂ Diamantan), 3.05 (s, 2 H, C≡CH), 7.37 (d, ³*J*_(H,H) = 8.3 Hz, 4 H, CH_{Phenyl}), 7.48 ppm (d, ³*J*_(H,H) = 8.3 Hz, 4 H, CH_{Phenyl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 34.4, 37.3, 43.2, 77.2, 83.8, 119.2, 125.2, 132.0, 151.4 ppm.

MS (EI⁺): *m/z* (%): 388.2 (100) [*M*⁺].

HRMS (C₃₀H₂₈): Ber.: 388.2191; Δ = ± 0.0000
Gef.: 388.2191.

5.2.2.10 4,9-Bis(4-cyanidophenyl)diamantan**77**

In 14 mL DMF werden 730 mg (1.23 mmol) 4,9-Di(4-iodophenyl)diamantan zusammen mit 34 mg (3.54 mmol) CuCN gelöst und drei Stunden unter Rückfluss gerührt. ⁽⁴⁴⁾ Nach dem Abkühlen wird auf 60 mL Eiswasser/konz. NH₃ (10:1) gegossen und ca. 20 Min. gerührt. Anschließend wird dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL 2 M HCl gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 5:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃): 0.67

Ausbeute: 367 mg (937 μmol, 76 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917.3 (m), 2897.6 (m), 2878.4 (m), 2868.3 (m), 2847.7 (m), 2231.8 (m), 1605.5 (m), 1504.4 (m), 1461.5 (w), 1440.1 (w), 1398.4 (w), 1398.4 (w), 1376.0 (w), 1352.0 (w), 1294.4 (w), 1269.8 (w), 1179.5 (m), 1112.1 (w), 1075.1 (m), 1049.8 (m), 1020.5 (w), 985.8 (m), 954.0 (m), 836.1 (s), 797.2 cm⁻¹ (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 1.98 - 2.03$ (m, 18 H, CH_2 Diamantan), 7.51 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.64 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 34.8, 37.0, 42.9, 109.5, 119.1, 126.0, 132.0, 155.6$ ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 390.2 (100) [M^+], 288.2 (10), 194.2 (12), 116.1 (10).

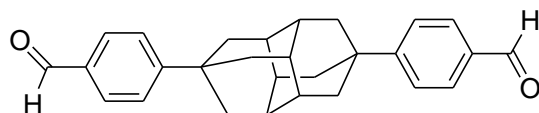
HRMS ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$): Ber.: 390.2096; $\Delta = -0.0009$

Gef.: 390.2087.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$ [390.2]: Ber.: C 86.12, H 6.71, N 7.17;

Gef.: C 85.73, H 6.72, N 7.14.

5.2.2.11 4,9-Bis(4-formylphenyl)diamantan



78

4,9-Bis(4-cyanidophenyl)diamantan (340 mg, 871 μmol) werden in Argonatmosphäre in 27 mL absol. DCM suspendiert und auf 4 °C abgekühlt. ⁽⁴⁴⁾ Innerhalb von 10 Min. werden

5.44 mL DIBAL-H (1 M in Hexan) zu getropft, anschließend die Reaktionslösung bei RT drei Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch langsam in 100 mL einer 1:1-Mischung aus 2 M HCl und Eiswasser gegossen, 20 Minuten gerührt, dreimal mit je 100 mL CHCl_3 extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und durch Säulenchromatographie gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl_3): 0.49

Ausbeute: 238 mg (60.6 μmol , 95 %) farbloser, kristalliner Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920.6 (w), 2873.7 (w), 2850.9 (w), 1696.0 (m), 1685.5 (m), 1601.7 (m), 1568.8 (m), 1457.9 (w), 1441.9 (w), 1413.9 (w), 1395.5 (w), 1305.5 (w), 1266.3 (w), 1217.7 (m), 1190.4 (w), 1172.7 (m), 1113.0 (w), 1070.5 (m), 1051.4 (m), 981.7 (m), 827.8 (s), 797.2 (s), 730.1 (w), 714.8 (s), 664.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.00 (m, 18 H, CH_2 Diamantan), 7.57 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.85 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 9.99 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Aldehyd}}$).

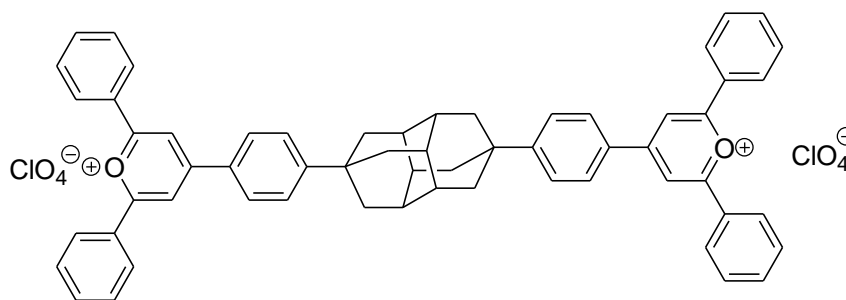
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 35.0, 37.1, 43.0, 125.8, 129.8, 133.0, 134.2, 157.5, 192.1 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 396.2 (100) [M^+], 291.2 (9), 197.3 (42).

HRMS (C₂₈H₂₈O₂): Ber.: 396.2089; Δ = - 0.0006
Gef.: 396.2083.

5.2.2.12 4,4'-[4,9-Diphenyl-diamantyl]bis(2,6-diphenyl)pyrylium perchlorat

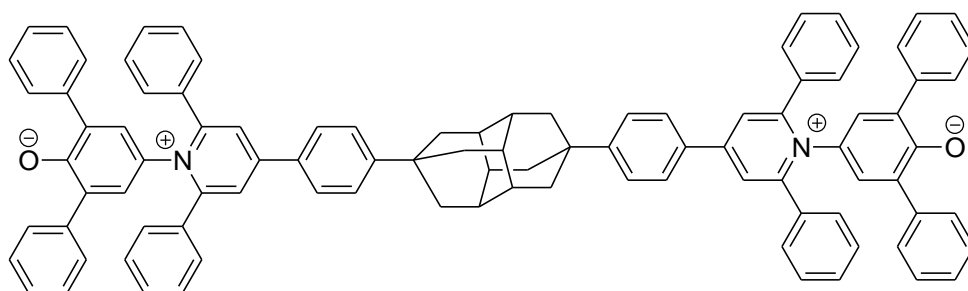


79

4.30 g (35.8 mmol, 4.48 mL) Acetophenon wird mit 179 mg (451 μ mol) 4,9-Di(4-formylphenyl)diamantan in 1.8 mL Eisessig und 0.9 mL Acetanhydrid suspendiert. ⁽¹⁶⁾ 0.54 mL wässrige HClO₄-Lösung (60 %) wird langsam zugetropft, anschließend wird 90 Minuten unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 80 mL Et₂O getropft, der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Ether gewaschen, im Feinvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Wegen des möglicherweise explosiven Charakters von **79** wird keine weitere Reinigung oder Charakterisierung vorgenommen vor der nächsten Umsetzung.

5.2.2.13 Dyad 80



80

In 9 mL absol. Ethanol werden 180 mg (223 μmol) **79** und 178 mg (682 μmol) 2,6-Diphenyl-4-aminophenol suspendiert. ⁽¹⁶⁾ Nach Zugabe von 40 mg wasserfreiem NaOAc wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei eine dunkelgrüne Lösung entsteht. Diese wird nach dem Abkühlen in 100 mL CHCl_3 gegossen, mit 100 mL 2 M NaOH und zweimal mit je 100 mL dest. Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und über basisch aktiviertem Al_2O_3 filtriert, wobei die Produktfraktion nach Entfernung der Nebenprodukte von dem Al_2O_3 mit CHCl_3 extrahiert wird.

Säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1)

R_f Wert (Al_2O_3 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.00

Ausbeute: 10 mg (7.8 μmol , 3 % Ausbeute aus 5.2.2.12 und 5.2.2.13) grüner Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2880.9 (w), 1619.0 (m), 1596.9 (m), 1493.9 (w), 1463.9 (w), 1421.0 (m), 1354.7 (w), 1243.3 (w), 1119.0 (w), 1074.4 (w), 1027.9 (w), 985.0 (w), 887.0 (w), 839.9 (w), 760.8 (m), 743.1 (w), 732.9 (w), 698.0 (s), 674.1 (w), 659.0 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.00 – 2.03 (m, 18 H, CH_2 Diamantan), 7.14 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.25 (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.29 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.34 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.40 – 7.42 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.60 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.66 – 7.67 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.95 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.18 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Pyridyl}}$).

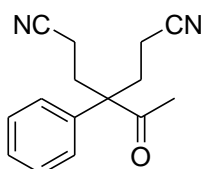
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 34.8, 37.1, 43.0, 125.5, 126.6, 128.3, 128.5, 128.7, 129.0, 129.3, 129.4, 129.9, 130.1, 133.6, 155.5, 156.0, 156.8 ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 1304.6 (3) [$M^+ + \text{OH}$], 1288.8 (7) [$M^+ + \text{H}$], 1060.3 (2), 1043.7 (7), 644.5 (14), 552.5 (4).

HRMS ($\text{C}_{96}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2$): Ber.: 1288.5862; $\Delta = + 0.0007$
Gef.: 1288.5869.

5.2.2.14 4-Acetyl-4-phenylheptandinitril ⁽⁴⁵⁾



81

Zu 64 mL *tert*-Butanol werden 34.0 mL (258 mmol) Phenylacetone und 6.42 mL einer 40 % Lösung aus Triton B in Methanol gegeben. Danach wird langsam 34.0 mL (516 mmol) Acrylnitril zugetropft, wobei mit Hilfe eines Eisbades die Temperatur unter 25 °C gehalten wird. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Methanol gewaschen und das Produkt **81** aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 44.3 g (185 mmol, 74 %) farbloser kristalliner Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

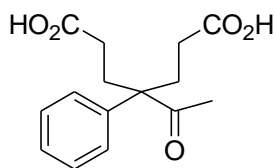
δ = 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂), 2.18 - 2.27 (m, 2 H, CH₂), 2.31 - 2.39 (m, 2 H, CH₂), 2.42 - 2.49 (m, 2 H, CH₂), 7.15 (d, ³*J*_(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.39 (t, ³*J*_(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{Phenyl}), 7.45 ppm (t, ³*J*_(H,H) = 7.7 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 12.5, 26.0, 28.6, 58.2, 118.7, 126.2, 128.6, 129.7, 138.2, 207.7 ppm.

MS (EI⁺): *m/z* (%): 240 (1) [*M*⁺], 200.2 (14), 170.2 (6), 158.2 (25), 129.1 (13), 115.1 (8), 91.1 (5), 43.0 (100).

HRMS (C₁₅H₁₆N₂O): Ber.: 240.1263; Δ = + 0.0003
Gef.: 240.1266.

5.2.2.15 3-Acetyl-3-phenyl-1,5-pentandicarbonsäure ⁽⁴⁵⁾**82**

Zu 119 g (494 mmol) **81** wird unter starken Rühren eine Lösung aus 54.2 g KOH (85 %) in 550 mL dest. Wasser zugegeben und 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird Aktivkohle zugegeben und die Suspension durch Kieselgur filtriert. Daraufhin wird das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure stark sauer (pH -Wert = 1) eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Produkt **82** aus dest. Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 126 g (453 mmol, 92 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 1.89 (s, 3 H, CH₃), 2.06 - 2.16 (m, 4 H, CH₂), 2.27 - 2.36 (m, 4 H, CH₂), 7.29 – 7.35 (m, 3 H, CH_{Phenyl}), 7.38 – 7.49 ppm (m, 2 H, CH_{Phenyl}).

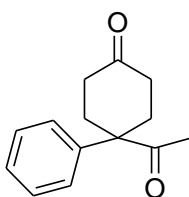
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 26.1, 28.4, 29.2, 59.0, 127.7, 128.2, 129.9, 142.3, 174.3, 209.4 ppm.

MS (EI⁺): m/z (%): 277.1 (100) [M^+], 260.1 (9), 205.1 (12), 187.1 (5).

HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$): Ber.: 278.1154; $\Delta = -0.0034$
Gef.: 278.1120.

5.2.2.16 4-Acetyl-4-phenylcyclohexanon ⁽⁴⁵⁾



83

Zu 123 g (442 mmol) **82** werden 226 g (209 mL, 2.21 mol) Essigsäureanhydrid und 1.21 g (12.4 mmol) Kaliumacetat gegeben und zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die entstandene Essigsäure wird unter Normaldruck abdestilliert. Danach wird eine fraktionierende Destillation im Feinvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 250 °C durchgeführt, wobei ein gelblicher Feststoff und ein gelbliches Öl isoliert werden. Das Öl und der Feststoff werden kombiniert, aus *n*-Hexan umkristallisiert, heiß filtriert und in bei -4°C auskristallisiert.

Ausbeute: 10.7 g (49.7 mmol, 11 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 2.01$ (s, 3 H, CH_3), 2.30 - 2.38 (m, 2 H, CH_2), 2.38 - 2.46 (m, 2 H, CH_2), 2.47 - 2.55 (m, 2 H, CH_2), 2.58 - 2.65 (m, 2 H, CH_2), 7.33 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.35 - 7.38 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.42 ppm (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$).

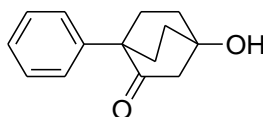
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 25.2, 32.7, 38.1, 55.4, 126.3, 127.7, 129.3, 139.2, 209.8, 210.7 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 216.2 (6) [M^+], 174.2 (85), 131.2 (36), 115.2 (22), 105.1 (22), 91.1 (100), 69.1 (10), 55.0 (18), 43.0 (18).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$): Ber.: 216.1150; Δ = - 0.0017
Gef.: 216.1133.

5.2.2.17 1-Hydroxy-4-phenylbicyclo[2.2.2]octan-3-on ⁽⁴⁵⁾



84

Zu einer Lösung aus 20.0 g (213 mmol) KOH (85 %) in 52 mL Ethanol werden unter Rühren langsam 10.7 g (49.7 mmol) **83** zugegeben und dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach werden 150 mL dest. Wasser zugegeben, das ausgefallene Produkt **84** abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und zwei Tage im Exsikkator über CaCl_2 im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.56 g (35.0 mmol, 70 %) hellbrauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS):

δ = 1.81 - 1.92 (m, 2 H, CH_2), 1.92 - 2.04 (m, 2 H, CH_2), 2.04 - 2.16 (m, 2 H, CH_2), 2.16 - 2.30 (m, 2 H, CH_2), 2.55 (s, 2 H, CH_2), 7.17 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.25 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.29 - 7.37 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS):

δ = 29.8, 34.1, 52.6, 70.4, 110.6, 127.2, 128.0, 128.4, 141.0, 211.1 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 216.2 (34) [M^+], 172.2 (54), 156.2 (100), 130.2 (56), 115.2 (38), 91.1 (44).

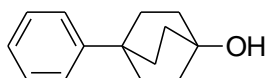
HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$):

Ber.: 216.1150;

Δ = - 0.0014

Gef.: 216.1136.

5.2.2.18 1-Hydroxy-4-phenylbicyclo[2.2.2]octan ⁽⁴⁵⁾



85

Zu 7.56 g (35.0 mmol) **84** wird 45.0 mL (46.4 g, 0.930 mol) Hydrazinhydrat gegeben und fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen werden unter Eiskühlung 9.83 g (175 mmol) gepulvertes KOH (85 %) und 61.0 mL (68.3 g, 0.644 mol) Diethylenglycol zugegeben. Es wird eine Stunde auf 170 °C erhitzt, danach zwei Stunden auf 220 °C, wobei nicht umgesetztes Hydrazin abdestilliert wird. Das Rohprodukt wird über Nacht bei 230 °C

unter Rückfluss gerührt und nach dem Abkühlen auf 300 mL dest. Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden einmal mit 110 mL 1 M HCl gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt **85** wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.15 g (15.6 mmol, 45 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS):

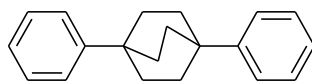
δ = 1.23 (s, 1 H, OH), 1.66 - 1.80 (m, 6 H, CH₂), 1.87 – 2.03 (m, 6 H, CH₂), 7.08 - 7.20 (m, 1 H, CH_{Phenyl}), 7.20 - 7.37 ppm (m, 4 H, CH_{Phenyl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS):

δ = 27.5, 34.1, 34.9, 69.9, 126.0, 126.2, 128.6 ppm.

MS (EI⁺): m/z (%): 202.3 (38) [M^+], 145.2 (21), 132.2 (100), 130.2 (32), 117.2 (23), 91.1 (22).

HRMS (C₁₄H₁₈O): Ber.: 202.1358; Δ = - 0.0012
Gef.: 202.1346.

5.2.2.19 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan ⁽⁴⁵⁾**86**

Unter Argon Schutzgasatmosphäre wird 3.15 g (15.6 mmol) **85** in 360 mL Benzol gelöst und unter Rühren 3.60 mL (6.61 g, 67.4 mmol) konz. H₂SO₄ zugetropft. Danach wird die Lösung vier Stunden unter Rückfluss gerührt und nach dem Abkühlen mit 330 mL dest. Wasser versetzt. Das Benzol wird in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 110 mL Dichlormethan gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Produktes **86** erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃): 0.92

Ausbeute: 1.34 g (5.10 mmol, 33 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS):

δ = 1.97 (s, 12 H, CH₂), 7.17 (m, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.30 (m, 4 H, CH_{Phenyl}), 7.34 - 7.41 ppm (m, 4 H, CH_{Phenyl}).

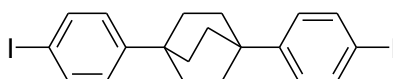
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS):

δ = 33.4, 35.5, 126.1, 128.6, 150.6 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 262.3 (92) [M^+], 233.3 (12), 158.2 (12), 132.2 (100), 130.2 (82), 117.2 (25), 115.1 (19), 91.1 (17).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}$): Ber.: 262.1721; $\Delta = -0.0011$
Gef.: 262.1710.

5.2.2.20 4,9-Di(4-iodphenyl)bicyclo[2.2.2]octan



87

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre werden 3.75 g (8.72 mmol) Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol und 1.11 g (4.40 mmol) I_2 in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und in 25 mL frisch destilliertem Chloroform gelöstes 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (1.22 g, 4.65 mmol) zugegeben.⁽⁴⁶⁾ Nach 160 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden 37 mL dest. Wasser zugegeben und unter Rühren so lang $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugegeben bis das Gemisch entfärbt ist. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase mit dest. Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt **87** wird aus Chlorbenzol umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (2.05 mmol, 44 %) farbloser Feststoff

Schmp.: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2935.1 (w), 2857.6 (w), 2360.7 (vs), 2341.1 (s), 1558.9 (w), 1540.3 (vw), 1485.2 (w), 1456.4 (w), 1389.5 (w), 1056.3 (w), 1004.1 (w), 989.3 (m), 810.0 (m), 757.8 (vw), 709.8 (w), 689.6 (w), 668.0 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS):

δ = 1.92 (s, 12 H, CH_2), 7.13 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.63 ppm (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS):

δ = 33.0, 35.5, 91.2, 128.4, 137.6, 150.2 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 513.8 (92) [M^+], 388.1 (6), 258.1 (100), 256.0 (20), 217.0 (13), 129.1 (30), 115.1 (14).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{I}_2$):

Ber.: 513.9654;

$\Delta = + 0.0002$

Gef.: 513.9656.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{I}_2$ [513.9]:

Ber.: C 46.72, H 3.92;

Gef.: C 47.42, H 4.09.

5.2.2.21 1,4-Bis(4-cyanophenyl)bicyclo[2.2.2]octan



88

In 14.5 mL NMP werden 798 mg (8.90 mmol) CuCN und 1.10 g (2.14 mmol) 1,4-Bis(4-iodophenyl)bicyclo[2.2.2]octan gelöst und auf 200 °C erhitzt. ⁽⁴⁷⁾ Nach sieben Stunden wird 300 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionslösung wird jeweils einmal mit 250 mL Ethylendiaminlösung (7.5 % aq.) und dest. Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt abschließend eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 4:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 4:1): 0.56

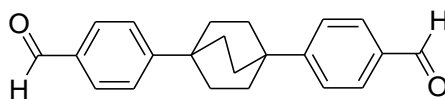
Ausbeute: 210 mg (672 µmol, 31 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 1.98 (s, 12 H, CH₂), 7.46 (td, ³*J*_(H,H) = 8.9 Hz, ⁴*J*_(H,H) = 1.8 Hz, 4 H, CH_{Phenyl}), 7.61 ppm (td, ³*J*_(H,H) = 8.9 Hz, ⁴*J*_(H,H) = 1.8 Hz, 4 H, CH_{Phenyl}).

MS (EI⁺): *m/z* (%): 312.2 (100) [*M*⁺], 283.2 (8), 155.1 (65), 116.1 (24).

HRMS (C₂₂H₂₀N₂): Ber.: 312.1626; Δ = + 0.0003
Gef.: 312.1629.

5.2.2.22 1,4-Bis(4-formylphenyl)bicyclo[2.2.2]octan**89**

223 mg (716 μmol) 1,4-Bis(4-cyanophenyl)bicyclo[2.2.2]octan werden in 3.6 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C abgekühlt. ⁽⁴⁴⁾ 1.62 mL (1.62 mmol) DIBAL-H (1 M in *n*-Hexan) werden langsam zu getropft. Die Reaktion erfolgt anschließend bei RT. Nach drei Stunden wird die Reaktionslösung auf 10 mL 6 M HCl und Eis gegossen, eine Stunde gerührt und die CH_2Cl_2 – Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dest. Wasser, wird über Na_2SO_4 getrocknet und säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3 /Isohexan 4:1)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl_3 /Isohexan 4:1): 0.29

Ausbeute: 228 mg (716 μmol , 100 %) farbloser Feststoff

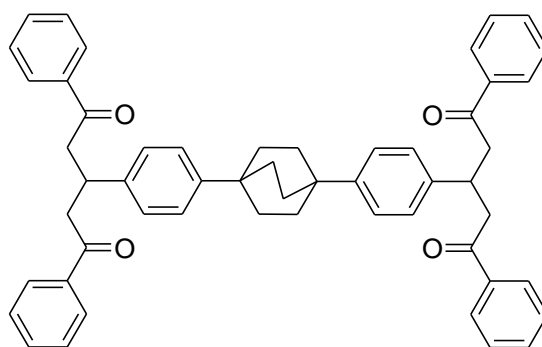
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.03 (s, 12 H, CH_2), 7.54 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.84 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 9.99 ppm (s, 2 H, CHO).

MS (EI^+): m/z (%): 318.2 (100) [M^+], 289.2 (5), 160.2 (45), 130.1 (25), 91.1 (12).

HRMS (C₂₂H₂₂O₂): Ber.: 318.1620; $\Delta = -0.0011$
Gef.: 318.1609.

5.2.2.23 3-[4-(4-{4-[3-Oxo-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-3-phenylpropyl]phenyl}bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-phenyl]-1,5-diphenylpentan-1,5-dion



90

176 mg (553 μ mol) 1,4-Bis(4-formylphenyl)bicyclo[2.2.2]octan und 1.32 g (11.0 mmol) Acetophenon werden in 95 % aq. Ethanol gelöst.^(48; 49) Bei einer Temperatur von 65 °C wird 194 mg (3.46 mmol), in 1.76 mL dest. Wasser gelöstes, KOH (85 %) zugegeben und fünf Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen wird in 200 mL CHCl₃ gegossen und dreimal mit je 150 mL dest. Wasser gewaschen. Nach der Trocknung über Na₂SO₄ wird eine säulenchromatographische Reinigung angeschlossen.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/Toluol 1:1)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃/Toluol 1:1): 0.09

Ausbeute: 188 mg (246 μ mol, 44 %) gelblicher Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

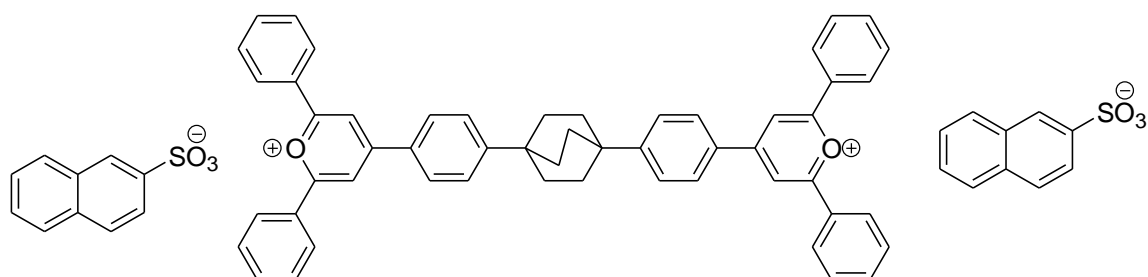
δ = 1.89 (s, 12 H, CH_2 (Bicyclooctan)), 3.34 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 3.37 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 3.45 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 3.48 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 4.05 (quin., $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 2 H, CH), 7.23 (quar., $^3J_{(\text{H,H})} = 11$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.44 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.54 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.94 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 32.7, 34.7, 36.6, 44.9, 125.7, 127.1, 128.1, 128.5, 133.0, 136.9, 140.9, 148.1, 198.7 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 762.37 [M^+] (80).

5.2.2.24 4,4'-[1,4-Diphenyl-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]bis(2,6-diphenylpyrylium) naphthalin-2-sulfonat



91

308 mg (1.18 mmol) Triphenylmethanol und 264 mg (1.18 mmol) Naphthalinsulfonsäure Monohydrat werden in 3.7 mL Acetanhydrid drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ⁽⁴⁹⁾

Die dabei entstehende Lösung wird anschließend zu 188 mg (246 μmol) 3-[4-(4-{4-[3-Oxo-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-3-phenylpropyl]phenyl}bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)phenyl]-1,5-diphenylpen-tan-1,5-dion in 2 mL Acetanhydrid gegeben und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird nach dem Abkühlen abfiltriert, mit kaltem Acetanhydrid und Ethanol gut gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 245 mg (215 μmol , 87 %) gelber Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3424 (w), 3053 (w), 2942 (w), 2861 (w), 1715 (w), 1623 (m), 1593 (s), 1577 (m), 1511 (m), 1491 (s), 1466 (m), 1437 (m), 1404 (w), 1362 (w), 1344 (w), 1256 (m), 1222 (m), 1194 (s), 1134 (m), 1088 (m), 1029 (s), 995 (m), 953 (w), 901 (w), 862 (w), 840 (w), 818 (m), 778 (m), 749 (w), 718 (w), 672 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, TMS):

δ = 2.04 (s, 12 H, CH_2), 7.47 – 7.50 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 7.67 – 7.70 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 7.75 – 7.79 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$, $\text{CH}_{\text{Phenyl-Bicyclo}}$), 7.81 – 7.92 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$, $\text{CH}_{\text{Phenyl-Bicyclo}}$), 8.11 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Naphthyl}}$), 8.55 – 8.57 (m, 12 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 9.11 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$).

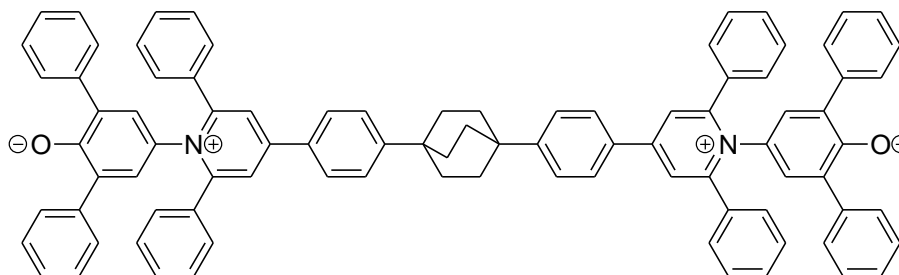
HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{O}_2^+$):

Ber.: 724.3341;

Δ = - 0.0034

Gef.: 724.3307.

5.2.2.25 4,4'-[1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl]-bis-[1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)-2,6-diphenylpyridinium betain]



92

240 mg (211 μmol) **91** und 480 mg (420 μmol) 4-Amino-2,6-diphenylphenol werden in 4.8 mL absol. Ethanol suspendiert und bis zum Refluxieren erhitzt.⁽¹⁹⁾ Zu der siedenden Reaktionsmischung wird 240 mg (1.34 mmol) wasserfreies NaOAc gegeben und drei Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird in 100 mL 2 M NaOH gegossen und dreimal mit je 150 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Al_2O_3 , Toluol/MeOH 10:1)

R_f Wert (Al_2O_3 , Toluol/MeOH 10:1): 0.10

Ausbeute: 119 mg (98.0 μmol , 47 %) grüner Feststoff

Zersetzungspunkt: 278 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054.4 (w), 2936.3 (w), 2857.8 (w), 1620.7 (m), 1607.9 (m), 1573.7 (w), 1544.4 (w), 1494.1 (w), 1465.8 (w), 1451.5 (w), 1419.8 (w), 1360.2 (w), 1313.0 (w), 1236.4 (w), 1159.9 (w), 1123.7 (w), 1077.5 (w), 1064.3 (w), 1047.0 (w), 1029.6 (w),

996.0 (w), 921.3 (w), 893.0 (w), 836.1 (w), 821.7 (w), 785.3 (w), 767.8 (m), 750.0 (m), 729.3 (w), 697.6 (s), 675.2 (w), 658.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.06 (s, 12 H, 6 x CH_2), 6.57 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenolat}}$), 7.11 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.18 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.29 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.33 – 7.43 (m, 20 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.60 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl-Bicyclooctan}}$), 7.85 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl-Bicyclooctan}}$), 8.06 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 32.4, 35.6, 125.2, 125.5, 127.2, 127.4, 127.6, 128.0, 128.9, 129.0, 129.1, 130.2, 130.5, 131.4, 133.9, 140.3, 153.9, 154.5, 156.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{rel}}) = 327.8$ (1.00), 384.0 (0.25), 736.0 nm (0.18).

HRMS ($\text{C}_{90}\text{H}_{69}\text{O}_2\text{N}_2$):

Ber.: 1209.5359;

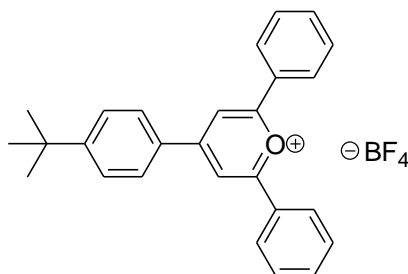
$\Delta = -0.0061$

Gef.: 1209.5298.

$\text{C}_{90}\text{H}_{69}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [1262.6]:

Ber.: C 85.55, H 5.90, N 2.22;

Gef.: C 85.82, H 5.80, N 2.17.

5.2.2.26 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborat**93**

1.00 g (6.16 mmol) *tert*-Butylbenzaldehyd und 1.60 g (13.6 mmol) Acetophenon werden zusammen unter Argonatmosphäre auf 56 °C erhitzt. ⁽¹⁶⁾ Es werden langsam 1.50 g (9.75 mmol, 0.91 mL) POCl₃ zugetropft und bei 56 °C zwei Stunden gerührt. Die hoch viskose Reaktionsmischung wird in heißem Zustand in 20 mL Aceton gelöst und auf 50 mL siedendes Ethanol gegossen. Nach Einengung auf ca. 35 mL Volumen werden 3 mL HBF₄ (50 % aq.) zugegeben. Der ausfallende Niederschlag wird nach dem Erkalten der Reaktionslösung abfiltriert, mit Ethanol und Wasser gewaschen und bei 100 °C an Luft getrocknet.

Ausbeute: 644 mg (1.42 mmol, 23 %) sonnengelber Feststoff

Schmp.: 262 - 264 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1630.1 (m), 1600.4 (m), 1509.9 (m), 1495.6 (s), 1438.1 (w), 1273.6 (w), 1250.2 (w), 1188.6 (w), 1028.9 (s), 998.0 (w), 957.7 (w), 884.6 (w), 834.4 (m), 777.0 (m), 744.1 (w), 721.0 (m), 685.4 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 1.24 (s, 9 H, CH₃), 7.60 (d, ³*J*_(H,H) = 8.7 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 7.72 – 7.77 (m, 6 H, CH_{Phenyl}), 8.32 (d, ³*J*_(H,H) = 8.7 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 8.35 – 8.38 (m, 4 H, CH_{Phenyl}), 8.63 ppm (s, 2 H, CH_{Pyrylium}).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

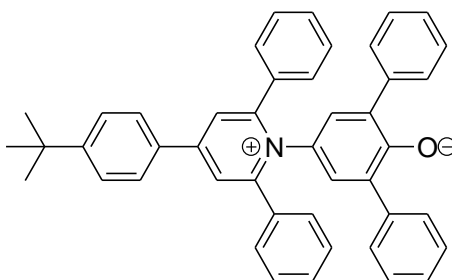
$\delta = 30.7, 35.6, 114.0, 127.6, 128.5, 130.1, 130.4, 135.4, 160.9, 165.7, 170.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 400.6 nm (1.00).

MS (FAB^+): m/z (%): 817.3 (6) [$2 M^+ + \text{BF}_4^-$], 730.3 (5), [$2 M^+$], 365.2 (100) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}^+$): Ber.: 365.1905; $\Delta = + 0.0010$
 Gef.: 365.1915.

5.2.2.27 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,6-diphenylpyridinio)-1-(3,5-diphenyl-4-phenolat)



94

In 10 mL siedendem absol. EtOH werden 500 mg (1.10 mmol) 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,6-diphenylpyrylium tetrafluoroborat und 522 mg (1.20 mmol) 4-Amino-2,6-diphenylphenol gelöst. ⁽¹⁹⁾ Nach Zugabe von 288 mg (3.50 mmol) wasserfreiem NaOAc wird drei Stunden refluxiert. Dabei erfolgt in der Lösung ein Farbumschlag von Rot nach Dunkelblau. Zum noch heißen Reaktionsgemisch werden 2.8 mL aq. NaOH (5 %) gegeben und der Ethanol destillativ

entfernt. Der ausfallende Feststoff wird nach dem Abkühlen abfiltriert, mit NaOH-Lösung (1 % aq.) und dest. Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOH)

R_f Wert (Kieselgel, EtOH): 0.20

Ausbeute: 60 mg (99 μ mol, 10 %) tannengrüner Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051.4 (w), 2961.4 (w), 1618.2 (m), 1597.0 (m), 1533.5 (w), 1491.9 (m), 1466.8 (m), 1436.9 (m), 1359.1 (w), 1286.5 (w), 1246.3 (w), 1182.0 (w), 1114.1 (w), 1074.5 (w), 1028.1 (w), 1008.2 (w), 993.4 (w), 893.4 (w), 842.6 (w), 799.7 (w), 776.1 (w), 756.7 (m), 733.9 (w), 694.1 (s), 659.9 (w), 628.9 (w), 613.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.38 (s, 9 H, CH_3), 6.44 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.07 (tt, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.14 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.33 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.35 – 7.38 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.62 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.80 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 8.02 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 374 (9900), 714 nm (6800).

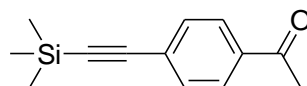
MS (FAB^+): m/z (%): 1215 (1) [$2 M^+ + \text{H}$], 624 (5) [$M^+ + \text{OH}$], 608 (100) [$M^+ + \text{H}$], 592 (5) [$M^+ - \text{CH}_3$].

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{NO}$): Ber.: 608.2953; $\Delta = + 0.0004$
Gef.: 608.2957.

$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [625.8]: Ber.: C 86.37, H 6.28, N 2.24;
Gef.: C 86.96, H 6.13, N 2.26.

5.2.3 Synthese der sterisch anspruchsvollen $E_T(33)$ -Derivate

5.2.3.1 1-(4-Trimethylsilanylethynylacetophenon) ⁽⁵⁴⁾



95

In 10 mL absol. THF wird in einer Argonatmosphäre 1.00 g (4.06 mmol) 4-Iodacetophenon gelöst. Nach Zugabe von 10 mL Triethylamin, 57.0 mg (81.2 μ mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 16.0 mg (81.2 μ mol) CuI , 21.0 mg (81.2 μ mol) PPh_3 und 0.9 mL (626 mg, 6.37 mmol) Trimethylsilylacetylen wird 24 Stunden bei RT gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Isohexan/EtOAc 7:1)

R_f Wert (Kieselgel, Isohexan/EtOAc 7:1): 0.59

Ausbeute: 748 mg (3.46 mmol, 85 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.26 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.59 (s, 3 H, $\text{O}=\text{CCH}_3$), 7.53 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.89 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

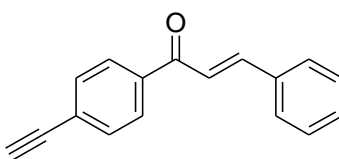
$\delta = -0.2, 26.6, 98.1, 104.0, 128.1, 132.0, 136.4, 197.3$ ppm.

MS (FAB^+): m/z (%): 216.2 (25) [M^+], 201.2 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$], 158.2 (15), 143.1 (15).

HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OSi}$): Ber.: 216.0970; $\Delta = + 0.0004$

Gef.: 216.0974.

5.2.3.2 1-(4-Ethynylphenyl)-3-phenylpropanon



96

In 3.47 mL einer Lösung aus 10 % (w/w) NaOMe in MeOH werden 500 mg (2.31 mmol) 1-(4-Trimethylsilanylethynylacetophenon) und 245 mg (2.31 mmol) Benzaldehyd bei RT gelöst. ⁽⁵⁵⁾ Nach einer Stunde wird der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, bis zur Neutralität des Waschwassers mit dest. Wasser gewaschen, mit EtOH gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Die abschließende Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Toluol)

R_f Wert (Kieselgel, Toluol): 0.46

Ausbeute: 327 mg (1.41 mmol, 61 %) gelblicher Feststoff

Schmp.: 79.9 – 82.0 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287.0 (w), 3055.9 (w), 1658.0 (m), 1596.2 (s), 1574.2 (m), 1554.9 (w), 1493.8 (w), 1447.8 (m), 1401.4 (w), 1367.1 (w), 1334.7 (w), 1307.3 (w), 1287.8 (w), 1218.4 (m), 1205.0 (w), 1176.2 (w), 1158.1 (w), 1112.0 (w), 1071.3 (w), 1034.8 (w), 1026.4 (w), 1012.3 (w), 993.0 (m), 981.2 (s), 962.4 (w), 920.9 (w), 891.5 (w), 875.0 (w), 856.3 (w), 835.4 (s), 800.1 (w), 764.0 (s), 751.5 (m), 737.8 (s), 692.6 (s), 672.2 (m), 660.0 (m), 644.4 (m), 639.1 (m), 629.0 (s), 618.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 3.26 (s, 1 H, C≡CH), 7.42 – 7.44 (m, 3 H, CH_{arom.}), 7.51 (d, ³J_(H,H) = 15.7 Hz, 1 H, C=CH), 7.62 (d, ³J_(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.64 – 7.66 (m, 2 H, CH_{arom.}), 7.82 (d, ³J_(H,H) = 15.7 Hz, 1 H, C=CHPh), 7.98 ppm (d, ³J_(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 80.3, 82.8, 121.7, 126.6, 128.4, 128.5, 129.0, 130.7, 132.3, 134.7, 138.0, 145.3, 189.6 ppm.

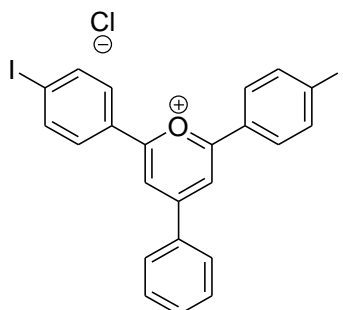
MS (EI⁺): *m/z* (%): 232 (100) [*M*⁺], 202 (8), 129 (10), 101 (14), 77 (5).

HRMS (C₁₇H₁₂O): Ber.: 232.0888; Δ = - 0.0025

Gef.: 232.0863.

C₁₇H₁₂O [232.3]: Ber.: C 87.90, H 5.21;

Gef.: C 87.81, H 5.30.

5.2.3.3 2,6-Bis-(4-iodophenyl)-4-phenylpyrylium chlorid**97**

17.0 g (69.1 mmol) 4-Iodacetophenon werden in Schutzgasatmosphäre zusammen mit 2.93 g (27.6 mmol) Benzaldehyd auf 85 °C erwärmt. ⁽¹⁶⁾ 7.62 g (49.5 mmol, 4.54 mL) POCl₃ werden langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend eine Stunde bei 56 °C gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von 41 mL Aceton und 2.1 mL aq. HBF₄ (50 %) zum heißen Reaktionsgemisch. Nach Erkalten wird unter starkem Rühren in 500 mL Et₂O getropft, der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und in MeOH/H₂O (3:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 6.22 g (9.59 mmol, 35 %) braun-gelber Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1619.2 (s), 1589.3 (s), 1589.0 (s), 1555.8 (w), 1489.8 (s), 1460.9 (s), 1388.0 (m), 1247.0 (m), 1240.0 (m), 1193.6 (w), 1051.1 (s), 1000.1 (s), 953.2 (m), 871.1 (w), 831.4 (m), 771.9 (s), 721.2 (w), 683.3 (m), 631.9 (m), 609.3 cm⁻¹ (s).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, TMS):

$\delta = 7.73 - 7.81$ (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.16 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Iodphenyl}}$), 8.31 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Iodphenyl}}$), 8.56 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 9.16 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyranyl}}$).

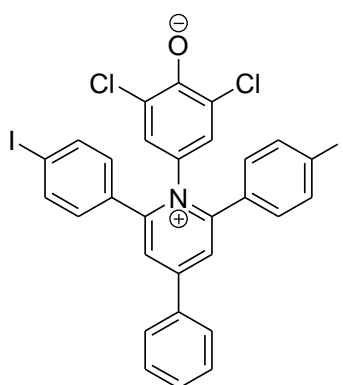
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 282 (1.00), 392 (0.56), 447 nm (0.44).

MS (FAB^+): m/z (%): 577 (5) [$M^+ + \text{OH}$], 561 (78) [M^+], 434 (10) [$M^+ - \text{I}$].

HRMS ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{O}^+$): Ber.: 560.9212; $\Delta = + 0.0008$

Gef.: 560.9220.

5.2.3.4 4-Phenyl-2,6-di-(4-iodophenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)



98

Es werden 5.00 g (8.38 mmol) 2,6-Bis-(4-iodophenyl)-4-phenylpyrylium chlorid und 2.39 g (13.4 mmol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol in 37 mL siedendem absol. EtOH gelöst. ⁽¹⁹⁾ Nach Zugabe von 2.04 g (24.6 mmol) wasserfreiem NaOAc wird drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von 37 mL aq. NaOH (5 %) zur heißen Reaktionsmischung wird die

Reaktion abgebrochen. Der Ethanol wird entfernt und der dabei entstehende schwarz-lilafarbene Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen mit je 100 mL einer aq. NaOH (1 %) - Lösung und dest. Wasser wird der Farbstoff bei 100 °C getrocknet. Die Substanz ist ohne weitere Reinigung elementaranalysenrein isolierbar.

Ausbeute: 5.76 g (8.00 mmol, 95 %) schwarz-lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1609.1 (w), 1594.7 (w), 1576.0 (w), 1530.8 (w), 1500.0 (w), 1485.4 (m), 1453.8 (w), 1416.6 (w), 1383.8 (w), 1344.4 (w), 1261.0 (w), 1240.8 (w), 1193.4 (w), 1159.0 (w), 1091.0 (w), 1063.5 (w), 1042.4 (w), 1015.4 (w), 1007.9 (w), 966.3 (w), 955.5 (w), 897.9 (w), 873.9 (w), 841.8 (w), 822.8 (s), 794.0 (s), 767.5 (s), 754.0 (w), 747.5 (m), 739.5 (w), 717.4 (w), 685.9 (w), 646.0 (w), 637.9 (w), 620.9 (w), 611.9 (w), 607.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 6.47 (s, 2 H, CH_{Phenolat}), 6.88 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{Iodphenyl}), 7.41 - 7.46 (m, 3 H, CH_{Phenyl}), 7.57 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{Iodphenyl}), 7.67 (d, ³J_(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, CH_{Phenyl}), 7.93 ppm (s, 2 H, CH_{Pyridinium}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 356 (11430), 614 nm (3778).

MS (FAB⁺): m/z (%): 736 (1) [M^+ +OH], 719.8 (14) [M^+ +H], 593 (2) [M^+ -I].

HRMS (C₂₉H₁₈³⁵Cl₂I₂NO):

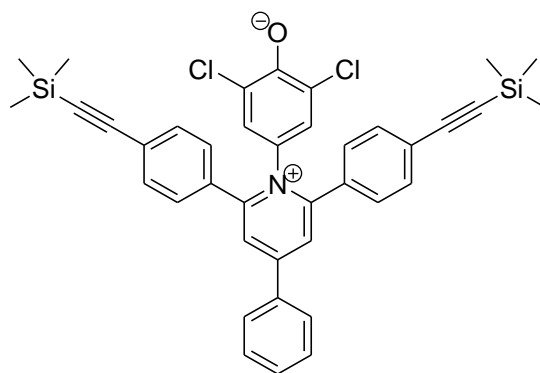
Ber.: 718.8777;

Δ = + 0.0082

Gef.: 718.8859.

C₂₉H₁₇Cl₂I₂NO [718.9]: Ber.: C 48.37, H 2.38, N 1.94;

Gef.: C 48.34, H 2.46, N 1.94.

5.2.3.5 4-Phenyl-2,6-di-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)**99**

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird 1.00 g (1.39 mmol) 4-Phenyl-2,6-di-(4-iodphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) in 108 mL DMF (absol.) gelöst.⁽³³⁾ Es werden 74.0 mg (280 µmol) Triphenylphosphin, 140 mg (200 µmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 54.0 mg (280 µmol) CuI zugegeben. Nach Zugabe von 54 mL Triethylamin und 7.80 mL (55.5 mmol) Trimethylsilylacetylen wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 200 mL CHCl₃ aufgenommen, mit 200 mL 2 M NaOH und dreimal mit je 200 mL dest. Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Es erfolgt abschließend eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 10:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.32

Ausbeute: 506 mg (766 μmol , 55 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2088 (w), 1616 (m), 1549 (w), 1501 (s), 1415 (m), 1352 (w), 1246 (m), 1160 (w), 1089 (w), 1043 (w), 1020 (w), 890 (w), 845 (s), 791 (s), 762 (s), 744 (m), 694 (w), 677 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.26 (s, 18 H, CH_3), 6.68 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.26 – 7.32 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.64 – 7.52 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 – 7.67 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.86 – 7.87 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.06 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = - 0.2, 98.6, 103.4, 124.6, 125.1, 126.1, 127.9, 129.0, 132.0, 132.5, 132.7, 132.8, 133.5, 155.9, 157.0, 157.2, 162.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 318 (1.00), 616 nm (0.11).

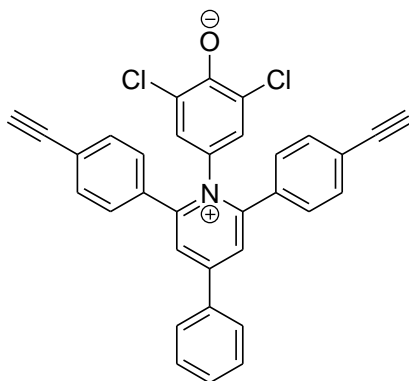
MS (FAB^+): m/z (%): 1321 (5) [$2 M^+ + \text{H}$], 677 (8) [$M^+ + \text{OH}$], 660 (100) [$M^+ + \text{H}$], 588 (50) [$M^+ - \text{SiMe}_3$].

HRMS ($\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{NOSi}_2$):

Ber.: 660.1713;

Δ = - 0.0024

Gef.: 660.1689.

5.2.3.6 4-Phenyl-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)**100**

100 mg (151 μmol) 4-Phenyl-2,6-di-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) werden in 1.7 mL MeOH und einem Tropfen dest. Wasser gelöst. ⁽³³⁾ Nach Zugabe von 24 mg K_2CO_3 wird 4.5 Stunden bei einer Temperatur zwischen 50 – 60 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 mL 2 M NaOH abgebrochen. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, bei 100 °C getrocknet, in wenig DMF gelöst und mit bidest. Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit bidest. Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 71 mg (137 μmol , 91 %) dunkellilafarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3147.2 (w), 3052.7 (w), 3029.8 (w), 2087.8 (w), 1666.0 (w), 1615.1 (s), 1604.2 (m), 1594.3 (m), 1550.9 (m), 1500.8 (s), 1488.3 (s), 1455.6 (m), 1432.7 (m), 1415.7 (m), 1352.3 (w), 1260.3 (w), 1244.9 (w), 1181.9 (w), 1162.0 (w), 1137.8 (w), 1090.3 (w), 1065.5 (w), 1044.1 (w), 1020.0 (w), 996.0 (w), 971.6 (w), 890.0 (m),

875.5 (w), 845.6 (m), 833.9 (m), 791.5 (m), 762.4(m), 742.3 (m), 733.7 (m), 674.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

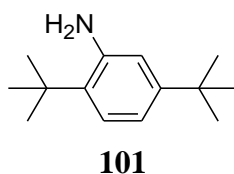
δ = 4.27 (s, 2 H, C≡CH), 6.86 (s, 2 H, CH_{Phenol}), 7.41 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{arom.}), 7.49 (d, ³J_(H,H) = 8.5 Hz, 4 H, CH_{arom.}), 7.58 – 7.65 (m, 3 H, CH_{Phenyl}), 8.23 – 8.25 (m, 2 H, CH_{Phenyl}), 8.49 ppm (s, 2 H, CH_{Pyridinium}).

UV/Vis (DMSO): λ_{max} (E_{rel}) = 314 (1.00), 544 nm (0.08).

HRMS (C ₃₃ H ₁₉ Cl ₂ NO):	Ber.: 516.0922;	Δ = + 0.0032
	Gef.: 516.0954.	

C₃₃H₁₉Cl₂NO·H₂O [534.4]:	Ber.: C 74.16,	H 3.96,	N 2.62;
	Gef.: C 74.54,	H 3.91,	N 3.00.

5.2.3.7 2,5-Di-*tert*-butylanilin ⁽⁵⁸⁾



Zu 19.4 g (82.2 mmol) 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol werden 160 mL Eisessig und 20 mL dest. Wasser gegeben. Danach wird bei Raumtemperatur über 2 Stunden portionsweise 28.2 g

(0.50 mol) Eisenpulver und danach 20 mL dest. Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 Stunden unter Rühren auf 90 °C erhitzt und über Nacht langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit NaOH-Plättchen wird die Suspension stark basisch eingestellt und weitere 20 g NaOH-Plättchen zugegeben. Anschließend wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt bis ca. 3.3 L Wasser aufgefangen sind. Das Produkt **101** wird abfiltriert und aus Methanol und dest. Wasser im Verhältnis 3:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 10.4 g (50.8 mmol, 54 %) farblose nadelförmige Kristalle

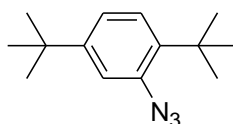
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 1.30 (s, 9 H, CH₃), 1.43 (s, 9 H, CH₃), 3.80 (m, 2 H, NH₂), 6.68 (d, ³*J*_(H,H) = 1.9 Hz, 1 H, CH_{Phenyl}), 6.77 (d, ³*J*_(H,H) = 8.3 Hz, 1 H, CH_{Phenyl}), 7.18 ppm (d, ³*J*_(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Phenyl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 29.7, 31.3, 33.9, 115.0, 115.7, 126.2, 131.0, 144.0, 149.8 ppm.

MS (EI⁺): *m/z* (%): 205.3 (22) [*M*⁺], 190.3 (100), 160.2 (4), 134.2 (8), 119.1 (5), 95.1 (1), 53.0 (2).

5.2.3.8 2-Azido-1,4-di-*tert*-butylbenzol**102**

Es werden in 22 mL absol. THF 3.00 g (14.6 mmol) 2-Amino-1,4-di-*tert*-butylbenzol gelöst und auf 0 °C abgekühlt, bevor zuerst 6.00 mL (45.3 mmol) Isoamylnitrit und anschließend 3.00 mL (22.5 mmol) Trimethylsilylazid zugetropft werden. ⁽⁵⁹⁾ Die Reaktionslösung wird 10 Minuten bei 0 °C, nach der Entfernung des Eisbades weitere 20 Stunden bei RT gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan)

***R_f* Wert** (Kieselgel, *n*-Hexan): 0.77

Ausbeute: 1.93 g (8.34 mmol, 57 %) dunkelgelbes Öl

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.7 (m), 2909.0 (w), 2869.1 (w), 2111.9 (s), 2094.0 (s), 1609.7 (w), 1555.7 (w), 1513.5 (w), 1495.9 (m), 1482.1 (w), 1465.8 (w), 1395.8 (m), 1361.7 (m), 1303.4 (m), 1289.8 (s), 1260.8 (s), 1202.2 (w), 1170.0 (w), 1144.3 (w), 1062.0 (w), 1021.1 (w), 917.7 (w), 863.9 (m), 823.7 (s), 736.3 (w), 662.6 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

$\delta = 1.32$ (s, 9 H, CH_3), 1.38 (s, 9 H, CH_3), 7.08 (dd, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.26 ppm (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

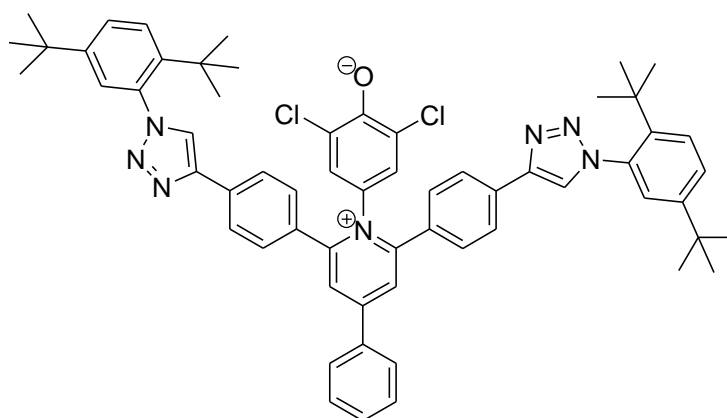
$\delta = 30.0, 31.2, 34.5, 34.6, 116.5, 121.7, 126.9, 137.1, 138.0, 150.3$ ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 231.2 (4) [M^+], 202.2 (6), 188.2 (20), 132.1 (100), 117.1 (8), 84.0 (10), 57.1 (78).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3$ [231.3]: Ber.: C 72.69, H 9.15, N 18.16;

Gef.: C 73.03, H 9.22, N 18.12.

5.2.3.9 4-Phenyl-2,6-di{4-[1-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1*H*-[1,2,3]triazol-4-ylphenyl]pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)}



103

Die Reaktion erfolgt in Argonatmosphäre unter Sauerstoff- und Wasserausschluss. ⁽³²⁾ 50.0 mg (97.0 μmol) **100** werden zusammen mit 38.0 mg (194 μmol) CuI in 13 mL DMF suspendiert. Nach Zugabe von 160 mg (500 μmol) 2-Azido-1,4-di-*tert*-butylbenzol und 5 Tropfen Triethylamin wird zwei Tage bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 20 mL 2 M NaOH verdünnt, und dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1)

R_f Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1): 0.19

Ausbeute: 41 mg (42 μmol , 43 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059.1 (w), 2962.3 (w), 2907.4 (w), 2870.1 (w), 2361.5 (w), 2338.3 (w), 1619.4 (s), 1613.0 (s), 1569.1 (w), 1557.9 (m), 1541.3 (m), 1520.0 (s), 1490.5 (m), 1456.8 (w), 1445.0 (m), 1433.0 (m), 1418.9 (w), 1406.1 (w), 1396.7 (w), 1363.6 (w), 1280.0 (w), 1267.4 (w), 1237.7 (w), 1202.6 (w), 1187.9 (w), 1156.0 (w), 1139.2 (w), 1109.9 (w), 1089.8 (w), 1073.9 (w), 1062.3 (w), 1043.4 (m), 1022.7 (w), 1010.3 (m), 968.3 (w), 928.2 (w), 901.9 (w), 883.4 (w), 868.0 (w), 848.6 (s), 834.1 (s), 791.6 (s), 764.5 (s), 745.3 (m), 727.8 (w), 711.6 (w), 698.3 (w), 679.6 (w), 667.9 (w), 661.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.15 (s, 14 H, CH_3), 1.17 (s, 4 H, CH_3), 1.27 (s, 14 H, CH_3), 1.30 (4 H, CH_3), 7.06 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.2 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.49 (dd, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.6 Hz, $^4J_{(\text{H,H})}$ = 2.2 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.55 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{tert-Butylphenyl}}$), 7.57 – 7.62 (m,

4 H, CH_{Phenyl}), 7.80 (m, 4 H, CH_{Phenyl}), 7.92 – 7.96 (m, 7 H, CH_{Phenyl}), 8.09 (s, 2 H, CH_{Pyridyl}), 8.19 ppm (s, 2 H, CH_{Triazol}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 31.1, 31.6, 34.3, 35.5, 124.5, 125.9, 126.3, 127.7, 128.1, 128.5, 129.3, 130.8, 132.6, 132.9, 134.0, 135.0, 138.0, 143.6, 144.6, 145.8, 150.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 367 (20630), 598 nm (3844).

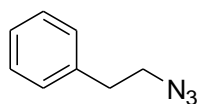
HRMS (C₆₁H₆₁Cl₂N₇O): Ber.: 978.4393; Δ = + 0.0011

Gef.: 978.4404.

C₆₁H₆₁Cl₂N₇O · H₂O [997.1]: Ber.: C 73.48, H 6.37, N 9.83;

Gef.: C 73.50, H 6.23, N 9.72.

5.2.3.10 (2-Azidoethyl)benzol ⁽⁶⁰⁾



104

Es werden 5.00 g (27.0 mmol) 2-Brom-1-phenylethan in 108 mL DMF gelöst. Nach Zugabe von 8.78 g (135 mmol) NaN₃ wird 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 750 mL CH₂Cl₂ verdünnt und dreimal mit je 200 mL dest. Wasser und einmal mit 200 mL

gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Isohexan/ CHCl_3 10:1)

R_f Wert (Kieselgel, Isohexan/ CHCl_3 10:1): 0.26

Ausbeute: 2.67 g (18.1 mmol, 67 %) farblose Flüssigkeit

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3087.4 (w), 3065.4 (w), 3029.7 (w), 2930.2 (w), 2872.1 (w), 2361.1 (w), 2340.8 (w), 2089.5 (s), 1604.1 (w), 1496.9 (w), 1454.0 (m), 1348.3 (w), 1259.4 (m), 1202.3 (w), 1180.3 (w), 1080.2 (w), 1030.4 (w), 745.8 (m), 697.1 cm^{-1} (s).

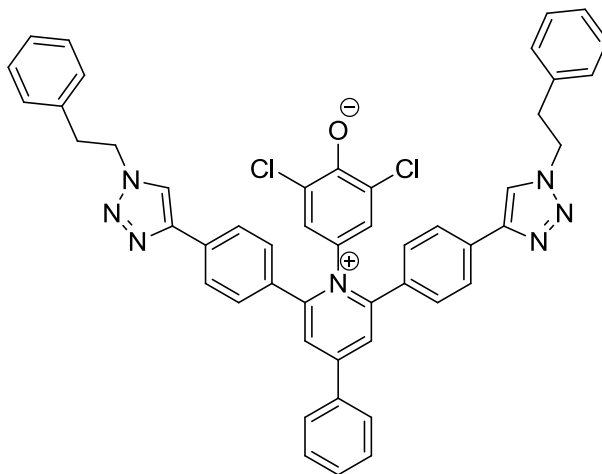
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 2.92 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, CH_2N_3), 3.53 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3\text{ Hz}$, 2 H, CH_2Ph), 7.22 – 7.35 ppm (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$).

MS (EI^+): m/z (%): 147.2 (10) [M^+], 118.2 (8), 105.2 (100) [$M^+ - \text{N}_3$], 91.1 (5), 77.1 (45), 52.0 (5), 51.0 (15).

HRMS ($\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$): Ber.: 147.0796; $\Delta = -0.0014$

Gef.: 147.0782

5.2.3.11 4-Phenyl-2,6-di[4-(1-phenethyl-1H-[1,2,3]triazol-4-yl)phenyl]pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)**105**

Die Reaktion erfolgt in Argonschutzgasatmosphäre. ⁽³²⁾ 80.0 mg (155 μmol) 4-Phenyl-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridinium betain, 61.0 mg (310 μmol) CuI und 118 mg (800 μmol) (2-Azidoethyl)benzol werden in 13 mL DMF gelöst. Nach Zugabe von 8 Tropfen Triethylamin wird drei Tage auf 50 °C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt mit Et₂O aus DMF ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird in 50 mL heißem CHCl₃/EtOH (10:1) unter Reflux erhitzt (ca. 10 Minuten) und in heißem Zustand abfiltriert. Letzte Verunreinigungen werden mittels Säulenchromatographie entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 10:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 10:1): 0.38

Ausbeute: 13 mg (25 μmol , 16 %) roter Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3027.4 (w), 2358.5 (w), 2331.9 (w), 1618.5 (m), 1546.3 (w), 1495.4 (s), 1454.0 (m), 1431.5 (w), 1401.9 (w), 1353.0 (w), 1319.7 (w), 1241.0 (w), 1222.5 (w), 1184.0 (w), 1160.2 (w), 1078.5 (w), 1045.9 (m), 1019.6 (w), 1000.3 (w), 972.6 (m), 953.8 (w), 883.8 (w), 846.0 (w), 831.9 (s), 791.8 (s), 773.0 (s), 764.7 (w), 742.7 (s), 733.5 (s), 702.3 (s), 694.5 (s), 667.5 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 3.21 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.5 Hz, 4 H, CH_2Ph), 4.60 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.3 Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{-Triazol}$), 6.75 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.13 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 6.9 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.19 – 7.21 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.24 – 7.27 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.34 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.4 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.57 – 7.61 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.74 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Triazol}}$), 7.74 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.2 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.87 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.08 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 36.6, 51.7, 121.6, 124.5, 125.7, 125.9, 126.5, 127.1, 127.9, 128.7, 129.8, 130.0, 131.9, 132.6, 133.8, 136.9, 145.7, 157.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 312.4 (1.00), 605.0 nm (0.09).

MS (EI^+): m/z (%): 1622.6 (1) [$2 M^+ + \text{H}$], 827.9 (2) [$M^+ + \text{OH}$], 810.9 (18) [$M^+ + \text{H}$].

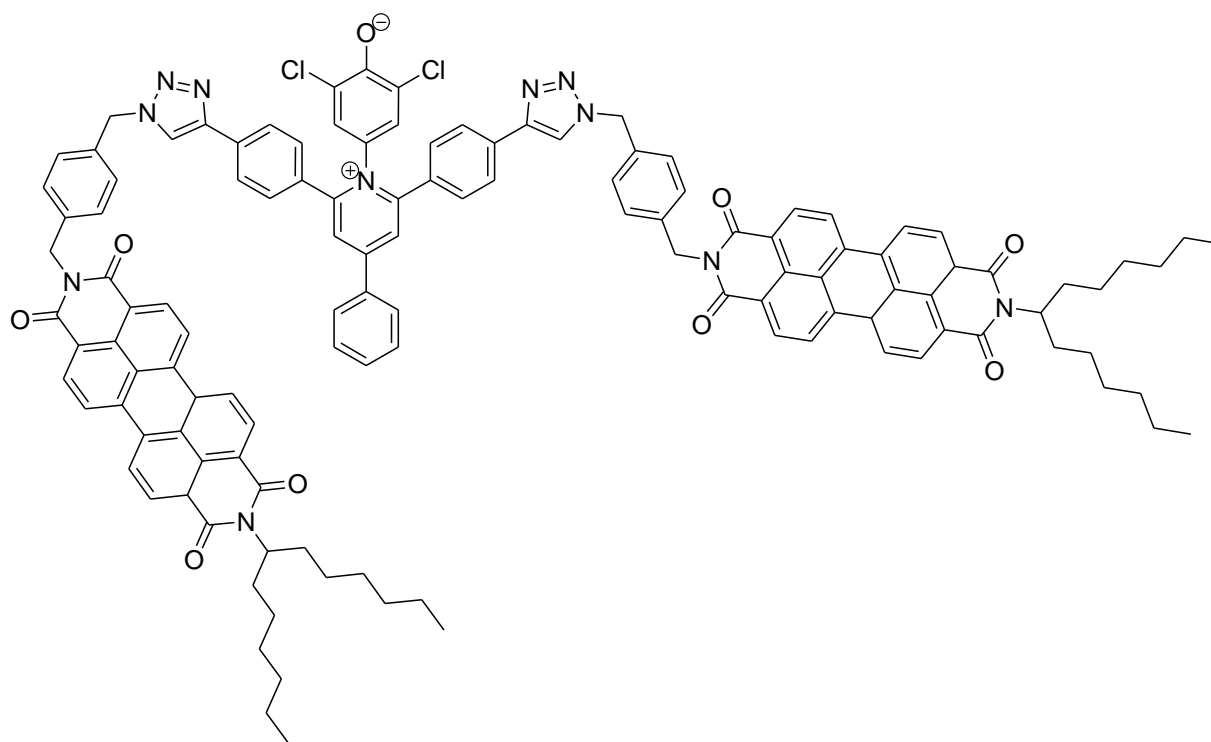
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}$):

Ber.: 810.2515;

Δ = + 0.0004

Gef.: 810.2519.

5.2.3.12 Trichromophor 106



106

In 11 mL DMF werden 150 mg (209 μmol) *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarboxdiimid, 43.0 mg (83.6 μmol) 4-Phenyl-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) und 33.0 mg (167 μmol) CuI suspendiert.⁽³²⁾ Nach Zugabe von 4 Tropfen Triethylamin wird 2.5 Tage bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt Säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, 50:1): 0.24

Ausbeute: 23 mg (12 μmol , 14 %) roter Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3520.4 (w), 2917.9 (w), 2849.8 (w), 1693.6 (m), 1654.4 (m), 1615.3 (w), 1593.3 (m), 1576.7 (w), 1505.8 (w), 1456.7 (w), 1435.3 (w), 1403.4 (m), 1379.7 (w), 1334.4 (s), 1246.0 (m), 1170.0 (w), 1125.8 (w), 1105.9 (w), 1044.8 (w), 1020.1 (w), 972.4 (w), 851.9 (w), 833.6 (w), 809.7 (s), 794.1 (m), 744.3 (s), 720.4 (m), 692.6 (w), 661.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) :

δ = 0.82 (s, 12 H, CH₃), 1.24 – 1.34 (m, 32 H, CH₂), 1.89 (m, 4 H, β -CH₂), 2.24 (m, 4 H, β -CH₂), 5.17 (m, 2 H, NCH), 5.34 (m, 4 H, CH₂Phenyl), 5.56 (m, 4 H, CH₂Phenyl), 7.31 – 8.46 ppm (m, 43 H, CH_{arom.}).

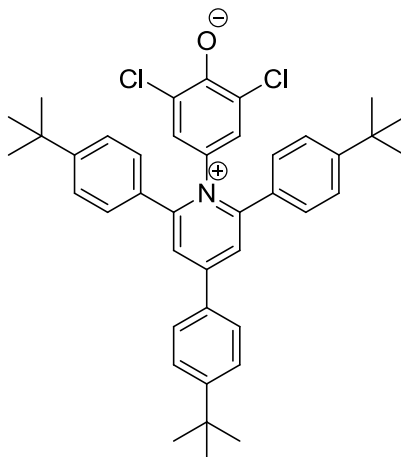
UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}): 317.4 (0.30), 461.4 (0.28), 491.6 (0.71), 527.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 578 nm (0.54).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0317, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.76.

HRMS (C₁₂₃H₁₀₈O₉N₁₁Cl₂): Ber.: 1952.7709; Δ = - 0.0008
Gef.: 1952.7701.

C₁₂₃H₁₀₉O₉N₁₁Cl₂ · 3 H₂O [2010.2]: Ber.: C 73.49, H 5.77, N 7.66;
Gef.: C 73.58, H 5.54, N 7.49.

5.2.3.13 2,4,6-Tri(4-*tert*-butylphenylpyridinio)-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) ⁽⁹¹⁾**107**

In 30 mL siedenden absol. Ethanol werden 2.00 g (3.54 mmol) 2,4,6-Tris-(4-*tert*-butylphenyl)pyrylium tetrafluoroborat und 1.10 g (6.15 mmol) 4-Amino-2,6-dichlorphenol gelöst. ⁽¹⁹⁾ Zu der Reaktionslösung wird 1.50 g (18.3 mmol) wasserfreies NaOAc zugegeben und drei Stunden unter Reflux gerührt. Zum Reaktionsabbruch wird 30 mL 5 % aq. NaOH-Lösung zum heißen Reaktionsgemisch zugegeben und der Ethanol entfernt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit 1 % aq. NaOH-Lösung und dest. Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Die abschließende Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1): 0.23

Ausbeute: 438 mg (688 μmol, 19 %) lilafarbener Feststoff

Schmp.: 256 – 260 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3133.9 (w), 2960.9 (w), 1623.9 (m), 1605.9 (m), 1506.1 (s), 1441.5 (w), 1395.8 (w), 1360.6 (w), 1268.5 (m), 1162.9 (w), 1106.1 (w), 1087.0 (w), 1046.1 (w), 1018.8 (w), 890.1 (m), 861.4 (w), 839.4 (s), 824.7 (s), 820.2 (s), 788.8 (s), 764.7 (m), 752.4 (m), 744.4 (m), 737.7 (m), 697.9 (w), 661.6 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.30 (s, 16 H, CH_3), 1.37 (s, 8 H, CH_3), 2.27 (3 H, CH_3), 6.55 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenol}}$), 7.20 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.2 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.41 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.0 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.60 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.77 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 8.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 8.01 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Pyridinium}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 31.0, 31.1, 35.0, 35.2, 117.3, 124.4, 124.9, 126.1, 126.1, 127.1, 127.6, 128.9, 129.9, 130.7, 154.4, 155.2, 156.8, 157.7, 163.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 330.0 (1.00), 596.6 nm (0.10).

MS (EI^+): m/z (%): 1274.1 (4) [$2 M^+ + \text{H}$], 636.7 (100) [$M^+ + \text{H}$], 621.7 (10), 579.5 (5).

HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NO}$):	Ber.: 636.2800;	Δ = + 0.0016
	Gef.: 636.2816.	

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [654.7]:	Ber.: C 75.22,	H 6.93,	N 2.14;
	Gef.: C 74.61,	H 6.68,	N 2.11.

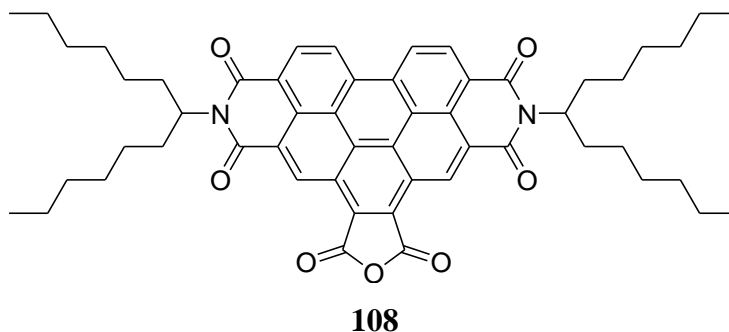
5.2.3.14 UiO-66 mit eingeschlossenem Betain **107**

Zirkoniumtetrachlorid (25.6 mg, 0.11 mmol), Terephthalsäure (18.3 mg, 0.11 mmol) und Farbstoff **107** (70 mg, 0.11 mmol) werden in DMF (13 mL) gelöst und in einem Autoklaven bei 120 °C für 24 Stunden erhitzt. ⁽⁶³⁾ Nach Filtration des entstandenen Feststoffs wird dieser mit Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

5.2.4 Synthese der Kohlenhydrat-Perylenverbindungen

5.2.4.1 Vorstufen und Vorversuche

5.2.4.1.1 *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid ⁽⁷⁶⁾



10.0 g (13.2 mmol) **S-13** und 68.2 g (696 mmol) Furan-2,5-dion werden zusammen gegeben. Unter starkem Rühren wird das Furan-2,5-dion geschmolzen, bei 90 °C wird dem Reaktionsgemisch 6.50 g (26.4 mmol) 2,3,5,6 Tetrachlorcyclohexa-2,5-dien-1,4-dion zugegeben. Es wird vier Tage auf 140 °C erhitzt, wobei immer wieder etwas Aceton zugegeben wird. Nach Beendigung der Reaktion werden zu der noch warmen Lösung 100 mL Aceton und nach dem Abkühlen 500 mL 2 M HCl gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Der Feststoff wird einer chromatographischen Reinigung in Chloroform unterzogen, wobei, nachdem kein **S-13** mehr von der Säule eluiert wird, das Lösungsmittel auf ein Gemisch aus CHCl₃/HOAc im Verhältnis 10:1 umgestellt wird.

Ausbeute: 5.61 g (6.61 mmol, 50 %) orangefarbener Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{(H,H)}} = 6.7$ Hz, 12 H, CH₃), 1.26 (m, 20 H, CH₂), 1.35 (m, 12 H, CH₂), 1.96 (m, 4 H, α -CH₂), 2.34 (m, 4 H, α -CH₂), 5.31 (m, 2 H, NCH), 9.17 (m, 1 H, CH_{Benzoperylen}), 9.28 (m, 1 H, CH_{Benzoperylen}), 9.40 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 8.0$ Hz, 1 H, CH_{Benzoperylen}), 9.45 - 9.55 (m, 1 H, CH_{Benzoperylen}), 9.59 - 9.81 (m, 1H, CH_{Benzoperylen}), 10.36 ppm (m, 1 H, CH_{Benzoperylen}).

MS (EI⁺): m/z (%): 848.2 (50) [M^+], 667.1 (93), 484.8 (80), 414.0 (40), 182.2 (16), 97.1 (29), 70.1 (42), 69.1 (87), 55.0 (100).

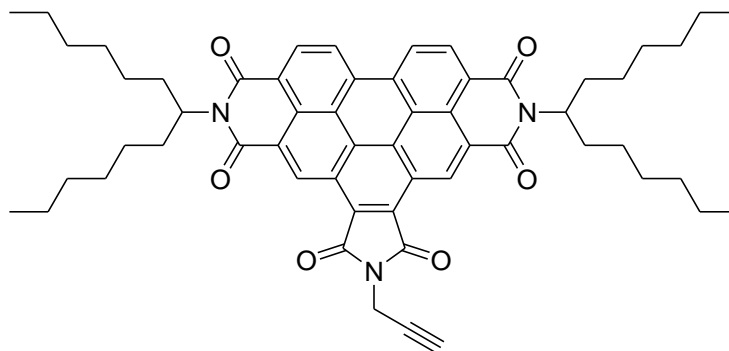
HRMS (C₅₄H₆₀N₂O₇):

Ber.: 848.4401;

$\Delta = + 0.0001$

Gef.: 848.4402.

5.2.4.1.2 *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-propargylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)



109

Zu 70 mL Chloroform werden unter Rühren 1.70 g (2.00 mmol) **108**, 2.26 g (10.9 mmol) DCC, 1.28 g (23.3 mmol) Propargylamin und drei Tropfen TFA gegeben.⁽⁷⁶⁾ Anschließend wird das Gemisch 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Zu der abgekühlten Lösung werden 60 mL Chloroform gegeben und erst mit 100 mL dest. Wasser und zweimal mit einer Lösung aus 100 mL dest. Wasser und 10 mL 2 M HCl gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Chloroform gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃): 0.46

Ausbeute: 960 mg (1.10 mmol, 54 %) orangefarbener Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3314.6 (w), 3079.1 (w), 2954.5 (m), 2923.2 (s), 2854.9 (m), 2361.9 (w), 1774.5 (w), 1709.3 (s), 1660.4 (s), 1625.5 (m), 1593.7 (m), 1524.5 (w), 1456.5 (w), 1414.1 (m), 1395.3 (m), 1383.1 (m), 1363.5 (s), 1345.6 (m), 1315.3 (s), 1274.2 (m), 1239.5 (m), 1202.2 (m), 1174.1 (m), 1119.8 (m), 1103.8 (m), 944.4 (m), 924.3 (m), 859.9 (w), 847.3 (m), 811.1 (s), 793.7 (m), 764.3 (s), 747.8 (m), 724.1 (m), 660.0 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 0.84 (t, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, CH₃), 1.26 - 1.47 (m, 32 H, β - ϵ CH₂), 2.00 (m, 4 H, α -CH₂), 2.33 (t, ⁴J_(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, C \equiv CH), 2.38 (m, 4 H, α -CH₂), 4.79 (d, ⁴J_(H,H) = 2.3 Hz, 2 H, NCH₂), 5.31 (m, 2 H, NCH), 9.11 (m, 2 H, CH_{Perylen}), 9.22 (d, ³J_(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Perylen}), 10.23 ppm (m, 2 H, CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.5, 55.4, 72.0, 123.0, 123.9, 124.6, 127.2, 127.5, 132.9, 166.7, 217.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 273 (0.40), 376 (0.64), 436 (0.64), 466 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 475 (1.00), 508 nm (0.73).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0131, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.25.

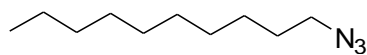
MS (EI^+): m/z (%): 886.1 [M^+] (58), 704.6 (90), 522.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 885.4717; Δ = + 0.0005

Gef.: 885.4722.

$\text{C}_{57}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_6$ [885.5]: Ber. C 77.26, H 7.17, N 4.74;

Gef. C 77.74, H 7.70, N 4.14.

5.2.4.1.3 1-Azidodecan ⁽⁷⁷⁾**110**

Unter Stickstoff wird zu 7.38 g (114 mmol) NaN_3 in 90 mL DMF 5.00 g (22.7 mmol) 1-Bromdecan zugegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden unter Stickstoff auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit 80 mL Chloroform und 60 mL dest. Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 80 mL Chloroform gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden dreimal mit je 80 mL dest. Wasser und einmal mit 60 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wird die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Produktes **110** erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan)

R_f Wert (Kieselgel, *n*-Hexan): 0.90

Ausbeute: 3.56 g (19.6 mmol, 86 %) farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

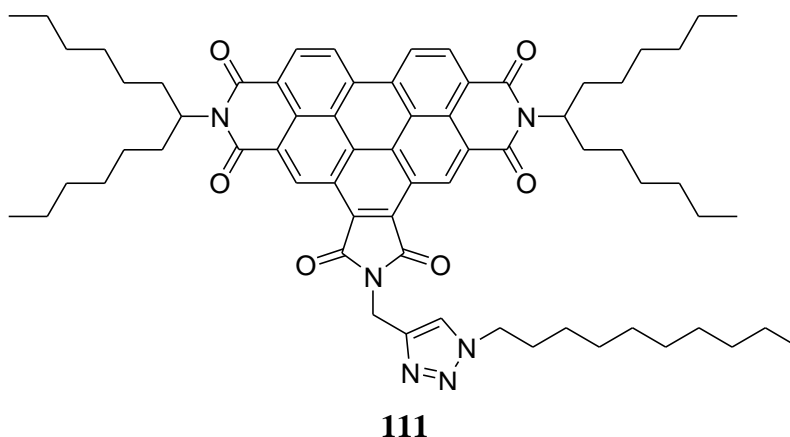
$\delta = 0.89$ (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, 3 H, CH_3), 1.28 (m, 14 H, CH_2), 1.57–1.66 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.26 ppm (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.1, 22.7, 26.7, 28.8, 29.2, 29.3, 29.5, 29.5, 31.9, 51.5 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 182.3 (1) [$M^+ - \text{H}$], 154.3 (3), 112.2 (5), 98.2 (8), 84.2 (26), 70.1 (23), 56.1 (50), 40.9 (100).

5.2.4.1.4 N' -{1-(Decyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}}- N,N'' -bis-(1-hexylheptyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)



In 30 mL THF wird 200 mg (226 μmol) **109** vorgelegt und 41.4 mg (226 μmol) 1-Azidodecan zugegeben, danach 50.7 mg (266 μmol) Kupfer(I)-iodid und als letztes 26.9 mg (266 μmol) Triethylamin zugegeben. ⁽³²⁾ Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird der Rückstand abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Darauf folgt eine säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel in Chloroform.

Säulenchromatographische Reinigungen (Kieselgel, CHCl_3)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl_3): 0.13

Ausbeute: 207 mg (194 μmol , 86 %) gelber Feststoff

Schmp.: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (w), 2923.8 (m), 2854.5 (w), 1768.1 (w), 1716.2 (m), 1706.9 (m), 1659.8 (vs), 1624.1 (w), 1594.1 (w), 1522.3 (vw), 1457.5 (w), 1415.1 (w), 1395.5 (m), 1365.4 (m), 1345.8 (w), 1318.9 (s), 1291.8 (w), 1271.9 (w), 1240.6 (w), 1212.3 (w), 1178.2 (w), 1138.4 (w), 1102.3 (w), 1051.5 (w), 1022.2 (w), 940.4 (w), 853.6 (w), 812.6 (m), 794.0 (w), 765.7 (w), 748.9 (w), 723.2 (w), 659.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.81 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.0 Hz, 3 H, CH_3), 0.85 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.0 Hz, 12 H, CH_3), 1.15 - 1.27 (m, 10 H, CH_2), 1.30 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 3.8 Hz, 18 H, CH_2), 1.32 - 1.40 (m, 4 H, CH_2), 1.43 (s, 12 H, CH_2), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 1.93 - 1.99 (m, 2 H, CH_2), 2.04 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.40 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.41 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 7.3 Hz, 2 H, NCH_2), 5.34 (m, 4 H, NCH_2/NCH), 8.02 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Triazol}}$), 9.03 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$), 10.05 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 1.0, 14.0, 14.1, 22.6, 22.6, 26.5, 27.1, 29.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, 30.3, 31.8, 31.8, 32.4, 33.6, 50.5, 55.3, 122.8, 123.4, 123.7, 124.3, 127.1, 127.3, 132.6, 142.3, 167.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 274 (29050), 357 (29130), 375 (41610), 410 (15530), 436 (40610), 466 \text{ nm} (63490)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 476 (1.00), 509 \text{ nm} (0.71)$.

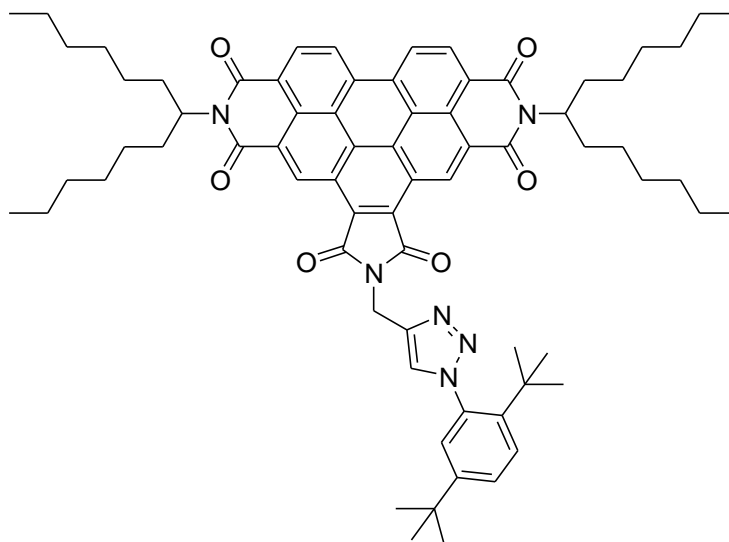
Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}, E_{436\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0143$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.16.

MS (FAB^+): m/z (%): 1069.5 (50) [$M^+ + \text{H}$], 1039.5 (6), 997.4 (6), 983.4 (6), 913.4 (5), 887.4 (16), 706.2 (12), 666.3 (18), 565.1 (19), 522.0 (20), 510.0 (23), 496.1 (28), 494.1 (90), 466.0 (35), 441.0 (21), 414.1 (24), 194.3 (41), 95.0 (15), 81.1 (17), 69.0 (35), 55.0 (70), 43.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{85}\text{N}_6\text{O}_6$): Ber.: 1069.6525; $\Delta = + 0.0018$
Gef.: 1069.6543.

$\text{C}_{67}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_6$ [1068.6]: Ber.: C 75.25, H 7.92, N 7.86;
Gef.: C 75.14, H 7.72, N 7.88.

5.2.4.1.5 *N'*-{1-(2,5-Di-*tert*-butylbenzyl-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-*N,N''*-bis-(1-hexylheptyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)



112

Es werden 200 mg (226 μmol) **108** in 50 mL THF gelöst und dazu 105 mg (452 μmol) **102**, 101 mg (452 μmol) CuI und 53.8 mg (452 μmol) Triethylamin gegeben. ⁽³²⁾ Die Mischung wird über drei Tage bei 80 °C unter Rückfluss gerührt und dann bis zur Trockne mit dem Rotationsverdampfer eingedampft. Das Produkt **112** wird säulenchromatographisch gereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl_3): 0.19

Ausbeute: 124 mg (111 μmol , 49 %) sonnengelber Feststoff

Schmp.: 278 - 280 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.9 (m), 2925.3 (m), 2856.6 (w), 2361.9 (w), 2340.0 (w), 1771.8 (w), 1709.1 (s), 1663.1 (vs), 1625.3 (w), 1595.2 (w), 1456.8 (w), 1414.4 (m), 1395.7 (m), 1363.9 (m), 1343.5 (m), 1317.7 (vs), 1274.3 (w), 1240.5 (m), 1202.9 (w), 1175.6 (w), 1103.1 (w), 1042.7 (w), 943.9 (w), 848.4 (w), 830.0 (w), 811.8 (s), 781.6 (w), 767.5 (m), 746.5 (m), 669.6 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.83 (t, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 6.9 Hz, 12 H, CH_3), 1.14 (s, 9 H, CH_3), 1.23 - 1.30 (m, 27 H, CH_3/CH_2), 1.32 - 1.42 (m, 14 H, CH_2), 1.99 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.36 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.32 (m, 2 H, NCH), 5.42 (s, 2 H, NCH₂), 7.06 (d, $^3J_{(\text{H,H})}$ = 2.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.47 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.50 - 7.58 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.99 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Triazol}}$), 9.15 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$), 9.32 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$), 10.38 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.1, 31.5, 31.8, 32.4, 33.5, 34.3, 35.5, 55.3, 123.3, 123.9, 124.8, 126.4, 126.6, 127.5, 128.0, 133.1, 135.2, 142.0, 143.7, 149.9, 167.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 274 (23520), 356 (20830), 375 (30660), 410 (10650), 436 (29370), 466 nm (46400).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 477 (1.00), 509 nm (0.70).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 436 nm, $E_{436\text{nm}/1\text{ cm}}$ = 0.0132, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.22.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1115.1 (16) [*M*⁺], 1101.1 (5), 1089.0 (5), 935.0 (8), 752.9 (4), 678.0 (5), 666.0 (16), 522.0 (10) 509.9 (14), 495.9 (25), 483.9 (64), 465.9 (20), 414.0 (16), 242.2 (68), 226.2 (31), 211.0 (18), 186.2 (81), 170.1 (47), 159.0 (18), 147.0 (25), 131.2 (26), 91.0 (22), 57.1 (100), 41.0 (51).

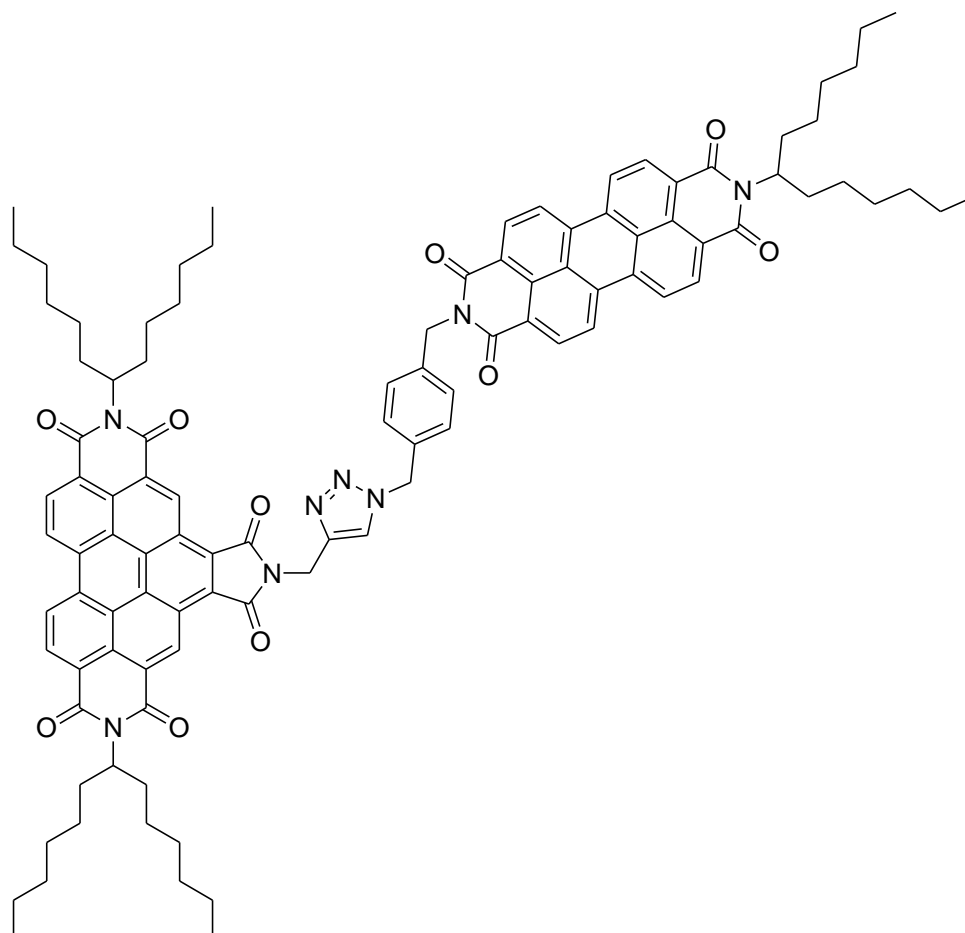
HRMS (C₇₁H₈₅N₆O₆): Ber.: 1117.6525; $\Delta = + 0.0030$

Gef.: 1117.6555.

C₇₁H₈₄N₆O₆ [1116.6]: Ber. C 76.31, H 7.58, N 7.52;

Gef.: C 76.41, H 7.56, N 7.43.

5.2.4.1.6 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{2-(1-hexylheptyl)-9-[4-(4-methyl[1,2,3]triazol-1-ylmethyl)benzyl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)}



113

Es werden 100 mg (113 μmol) **109** mit 81.0 mg (113 μmol) *N*-(4-Azidomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid in 15 mL THF gelöst. ⁽³²⁾ Nach Zugabe von 22.0 mg (113 μmol) CuI und 11.0 mg (113 μmol) Triethylamin wird das Reaktionsgemisch zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl_3)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl_3): 0.14

Ausbeute: 63 mg (39 μmol , 35 %) orange-roter Feststoff

Schmp.: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925.0 (w), 2855.6 (w), 1771.9 (w), 1701.0 (m), 1660.6 (s), 1594.3 (m), 1578.7 (w), 1518.0 (w), 1459.3 (w), 1434.2 (w), 1403.9 (w), 1363.4 (w), 1335.1 (m), 1316.4 (s), 1273.1 (w), 1240.9 (w), 1171.7 (w), 1123.8 (w), 1103.1 (w), 1045.9 (w), 1023.6 (w), 984.4 (w), 944.8 (w), 851.4 (w), 809.9 (m), 793.9 (w), 766.0 (w), 744.4 (m), 720.3 (w), 697.5 (w), 659.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 0.86 (m, 18 H, CH_3), 1.31 – 1.43 (m, 48 H, $\text{S}_{13}\text{-CH}_2$), 1.93 – 2.04 (m, 6 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.28 – 2.34 (m, 6 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.05 (s, 2 H, CH_2), 5.16 (s, 2 H, CH_2), 5.18 – 5.22 (m, 3 H, NCH), 5.62 (s, 2 H, CH_2), 7.38 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7.67 – 7.73 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$), 8.02 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Triazin}}$), 8.23 – 8.59 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.74 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Benzoperylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 375.0 (0.50), 435.8 (0.51), 465.8 (0.88), 490.6 (0.61), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}})$ = 535.1 (1.00), 579.3 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0120, Referenz: **S-13**

mit Φ = 1.00): 0.98.

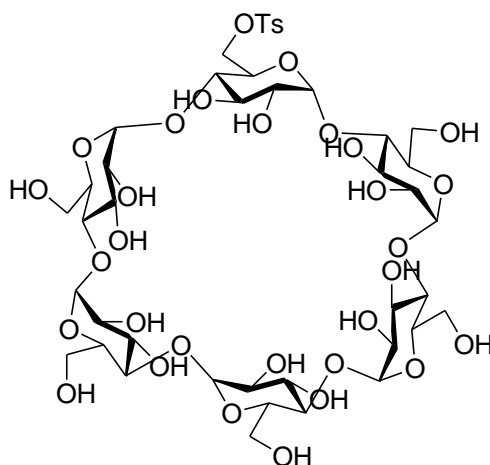
MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1603.9 (1) [*M*⁺], 846.5 (2), 664.4 (3), 571.4 (5).

C₁₀₂H₁₀₆N₈O₁₀ [1603.9]: Ber.: C 76.38, H 6.66, N 6.99;
 Gef.: C 76.05, H 6.99, N 6.92.

5.2.4.1.7 Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- $\alpha/\beta/\gamma$ -cyclodextrin ^(71; 72; 70; 73)

18.75 g (19.27 mmol) α -Cyclodextrin bzw. (16.50 mmol) β -Cyclodextrin bzw. (14.46 mmol) γ -Cyclodextrin werden unter Argonatmosphäre in 300 mL absol. 3-Picolin gelöst, auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 3.52 g (18.45 mmol für α -Cyclodextrin) bzw. 3.00 g (15.83 mmol für β -Cyclodextrin) bzw. 2.65 g (13.89 mmol für γ -Cyclodextrin) 4-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in 20 mL absol. 3-Picolin, versetzt. Die Umsetzung erfolgt innerhalb von 24 Stunden durch Rühren bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 50 mL Wasser wird die Reaktion abgebrochen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels, werden 120 mL Aceton zugegeben, es wird für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert. Der Rückstand wird in Wasser umkristallisiert.

Charakterisierung von Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- α -cyclodextrin



114

Ausbeute: 2.13 g (1.89 mmol, 10 %) farbloser Feststoff

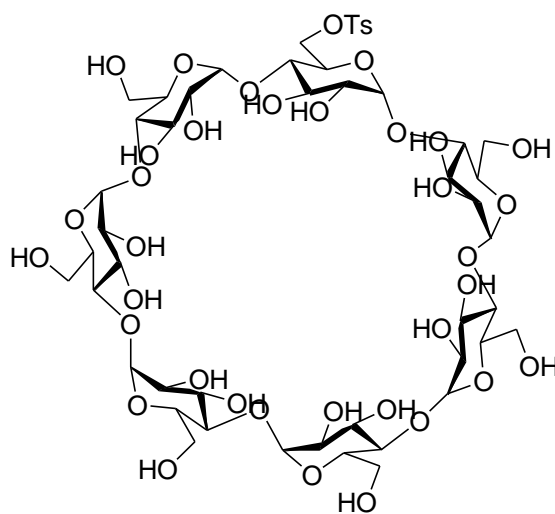
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3317.9 (m), 2923.5 (w), 1360.6 (w), 1151.7 (m), 1078.2 (m), 1026.4 (s), 936.5 (m), 861.2 (w), 754.6 (m), 700.5 (m), 683.4 cm^{-1} (m).

^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 144.2, 135.2, 129.4, 125.3, 101.4, 81.2, 73.3, 72.0, 71.6, 60.3, 53.8, 17.6 ppm.

MS (ESI^+): m/z (%): 1048.4 (100) [M^+ +Na].

Charakterisierung von Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- β -cyclodextrin



115

Ausbeute: 14.7 g (11.4 mmol, 69 %) farbloser Feststoff

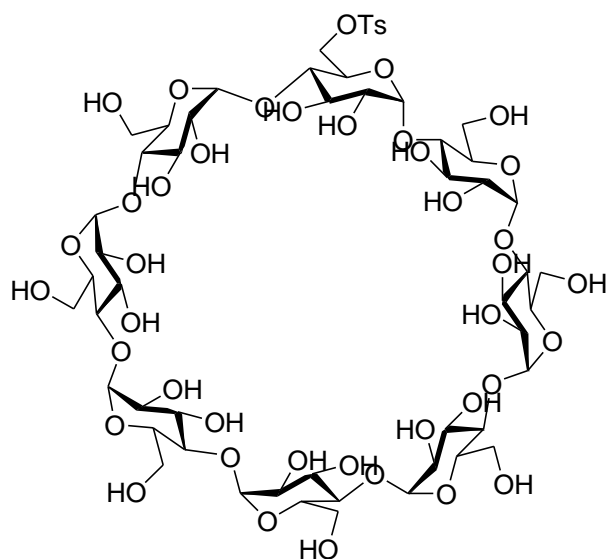
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3318 (w), 2921.8 (w), 2361.6 (w), 2337.2 (w), 1701.3 (w), 1652.52 (w), 1405.3 (w), 1362.2 (w), 1240.2 (w), 1175.4 (w), 1152.9 (m), 1077.8 (m), 1024.0 (s), 1000.8 (s), 944.7 (m), 813.8 (m), 754.5 (m), 704.0 (m), 667.0 cm^{-1} (m).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, TMS):

δ = 21.6, 60.4, 72.4, 72.9, 73.4, 82.1, 102.5, 128.0, 130.2, 133.0, 145.1 ppm.

HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{37}\text{SNa}$): Ber.: 1311.3684; Δ = - 0.0003
Gef.: 1311.3681.

Charakterisierung von Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- γ -cyclodextrin



116

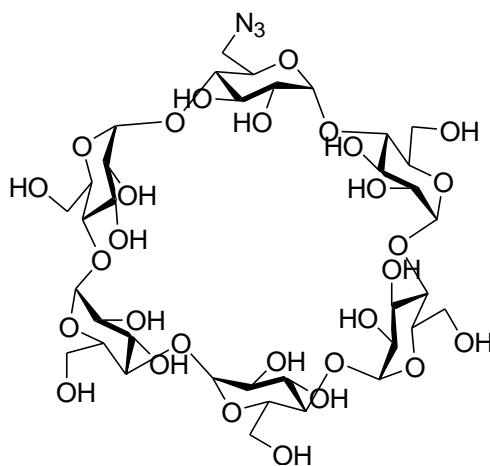
Ausbeute: 2.55 g (1.76 mmol, 12 %) farbloser Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3323.1 (w), 2920.6 (w), 2361.0 (w), 2340.5 (w), 1700.1 (w), 1362.8 (w), 1153.8 (w), 1078.8 (m), 1024.3 (s), 939.1 (w), 850.8 (w), 757.5 (w), 703.5 (w), 667.8 cm^{-1} (m).

^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 20.5, 60.1, 71.7, 72.2, 72.8, 80.3, 101.6, 125.3, 129.3 ppm.

HRMS ($\text{C}_{55}\text{H}_{88}\text{O}_{43}\text{S}$): Ber.: 1468.4420; Δ = - 0.0101
Gef.: 1468.4319.

5.2.4.1.8 Mono-6-azido-6-deoxy- $\alpha/\beta/\gamma$ -cyclodextrin ^(71; 72; 70; 73)Mono-6-azido-6-deoxy- α -cyclodextrin**117**

In 220 mL dest. Wasser werden 2.13 g (1.89 mmol) Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- α -cyclodextrin 2.15 g (33.1 mmol) NaN_3 gelöst und über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach der destillativen Entfernung von 95 % des Lösungsmittels werden 2.2 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan tropfenweise zugegeben und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließende Zentrifugation mit 3000 r.p.m. über fünf Minuten wird die wässrige von der organischen Phase abgetrennt, als Zwischenphase erhält man einen farblosen Niederschlag. Aus dem Niederschlag wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Wasser umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.74 g (1.75 mmol, 92 %) farbloser Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290.2 (m), 2923.7 (w), 2049.2 (m), 1420.2 (w), 1328.1 (w), 1154.1 (m), 1079.6 (m), 1030.0 (s), 1002.9 (s), 938.0 (m), 869.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 4.94 (m, 6 H, H1), 3.90 - 3.82 (m, 6 H, H5), 3.79 - 3.74 (m, 12 H, H6, H3), 3.53 - 3.45 ppm (m, 12 H, H4, H2).

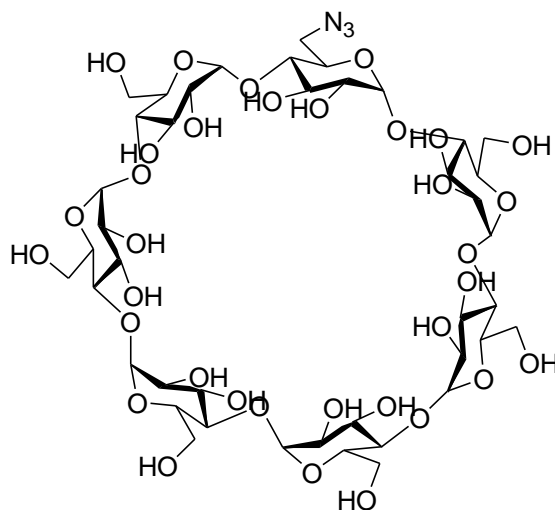
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 101.3, 81.1, 73.2, 71.9, 71.6, 60.3 ppm.

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_{29}$): Ber.: 995.3076; Δ = - 0.0067

Gef.: 995.3009.

Mono-6-azido-6-deoxy- β -cyclodextrin



118

In 500 mL dest. Wasser werden 4.98 g (3.86 mmol) Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- β -cyclodextrin und 5.14 g (79.1 mmol) NaN_3 gelöst und über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach der destillativen Entfernung von 95 % des Lösungsmittels werden 5.0 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan

tropfenweise zugegeben und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließende Zentrifugation mit 3000 r.p.m. über fünf Minuten wird die wässrige von der organischen Phase abgetrennt, als Zwischenphase erhält man einen farblosen Niederschlag. Aus dem Niederschlag wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Wasser umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.47 g (2.99 mmol, 77 %) farbloser Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3390.5 (w), 2166.8 (w), 2043.7 (w), 1332.1 (w), 1155.6 (w), 1079.7 (m), 1029.1 (s), 946.9 (w), 756.1 (w), 706.0 cm⁻¹ (w).

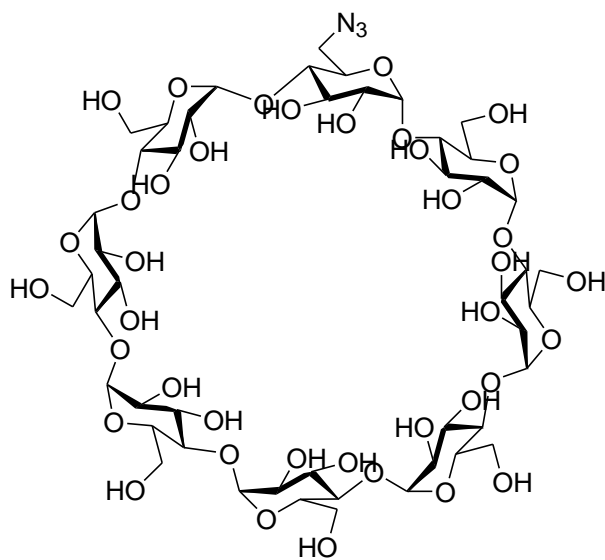
¹H-NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMS):

δ = 3.36 - 3.52 (m, 14 H, H4, H6), 3.66 - 3.87 (m, 28 H, H2, H3, H5), 4.88 - 4.90 ppm (m, 7 H, H1).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 60.3, 72.5, 72.8, 73.5, 81.9, 102.4 ppm.

HRMS (C₄₂H₆₉N₃O₃₄Na): Ber.: 1182.3660; Δ = + 0.0001
Gef.: 1182.3661.

Mono-6-azido-6-deoxy- γ -cyclodextrin**119**

In 225 mL dest. Wasser werden 2.55 g (1.76 mmol) Mono-6-(4-toluolsulfonyl)- γ -cyclodextrin und 2.55 g (39.2 mmol) NaN_3 gelöst und über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach der destillativen Entfernung von 95 % des Lösungsmittels werden 2.3 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan tropfenweise zugegeben und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließende Zentrifugation mit 3000 r.p.m. über fünf Minuten wird die wässrige von der organischen Phase abgetrennt, als Zwischenphase erhält man einen farblosen Niederschlag. Aus dem Niederschlag wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Wasser umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.64 g (1.24 mmol, 70 %) farbloser Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3390.2 (w), 3291.8 (w), 2924.0 (w), 2106.1 (w), 2036.0 (m), 1957.3 (w), 1641.3 (w), 1408 (w), 1331.9 (w), 1153.2 (m), 1077.5 (m), 1019.9 (s), 996.9 (s), 942.5 (m), 858.0 (w), 758.0 (w), 705.5 (m), 671.9 cm^{-1} (m).

^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 3.42 - 3.47 (m, 8 H, H4), 3.49 - 3.52 (m, 8 H, H6), 3.73 - 3.82 (m, 24 H, H2, H3, H5), 4.96 - 4.97 ppm (m, 8 H, H1).

^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O , 25 °C, TMS):

δ = 60.1, 71.6, 72.2, 72.8, 80.3, 101.5 ppm.

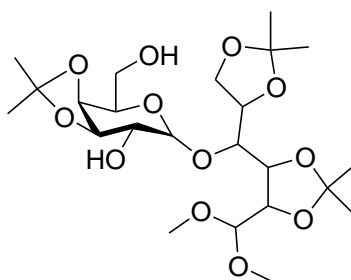
HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_{39}$):

Ber.: 1319.4145;

Δ = - 0.0026

Gef.: 1319.4119.

5.2.4.1.9 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal ^(78; 79)



120

9.45 g (27.6 mmol) Lactose wird mit 424 mg (2.23 mmol) 4-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 80 mL (67.2 g, 645 mmol) 2,2-Dimethoxypropan gelöst und vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit ca. 2 mL Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL Toluol gelöst und das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Dieser Vorgang

wird noch zweimal wiederholt. Das Produkt **120** kann durch eine säulenchromatographische Reinigung isoliert werden. Zusätzlich wird 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-6'-*O*-(1-methoxy-1-methylethyl)lactose, dimethyl acetal **121** zu 20 % erhalten.

Charakterisierung von 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal **120**:

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/Isohexan 3:2)

***R_f* Wert** (Kieselgel, EtOAc/Isohexan 3:2): 0.22

Ausbeute: 8.47 g (16.7 mmol, 60 %) farbloser Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3477.9 (w), 2983.8 (w), 2941.8 (w), 1462.7 (w), 1390.0 (w), 1380.0 (m), 1371.3 (m), 1319.6 (w), 1255.0 (w), 1242.3 (m), 1227.7 (w), 1212.2 (m), 1162.4 (m), 1145.9 (m), 1124.7 (m), 1117.1 (m), 1070.2 (s), 1056.6 (s), 1037.6 (s), 996.7 (m), 981.8 (m), 962.1 (w), 917.8 (w), 903.6 (m), 872.4 (m), 860.2 (m), 846.2 (s), 809.7 (m), 792.1 (w), 771.2 (w), 736.1 (w), 723.4 (w), 698.0 (w), 625.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 4.62 (m, 1 H, H2), 4.46 (m, 1 H, H1'), 4.39 (m, 1 H, H1), 4.37 (m, 1 H, H5), 4.25 - 4.20 (m, 1 H, H6a), 4.13 (m, 1 H, H3'), 4.10 (m, 1 H, H4'), 4.05 (m, 1 H, H6b), 4.02 (m, 1 H, H4), 3.93 (m, 1 H, H6'a), 3.91 (m, 1 H, H3), 3.85 - 3.82 (m, 1 H, H5'), 3.70 - 3.66 (m, 1 H, H6'b), 3.58 - 3.53 (m, 1 H, H2'), 3.51 (s, 3 H, OCH₃), 3.50 (s, 3 H, OCH₃), 1.52, 1.41, 1.34, 1.33 ppm (s, je 3H, CCH₃).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 110.5, 109.9, 108.3, 107.2, 103.5, 79.4, 78.2, 77.6, 75.9, 75.4, 74.7, 74.2, 73.4, 64.5, 62.4, 57.5, 54.4, 28.1, 27.1, 26.2, 25.6, 23.9 ppm.

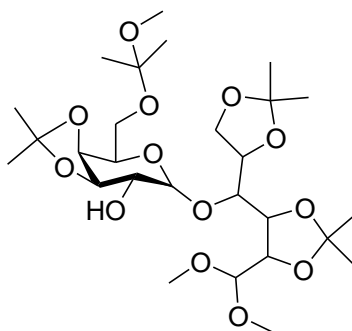
HRMS ($\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{Na}$): Ber.: 531.2417; Δ = - 0.003

Gef.: 531.2414.

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$ [508.3]: Ber.: C 54.32, H 7.93;

Gef.: C 54.22, H 7.81.

Charakterisierung von 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-6'-*O*-(1-methoxy-1-methylethyl) lactose, dimethyl acetal:



121

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/Isohexan 3:2)

R_f Wert (Kieselgel, EtOAc/Isohexan 3:2): 0.52

Ausbeute: 3.00 g (5.43 mmol, 21 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 4.45 (m, 1 H, H4), 4.42 (m, 1 H, H1), 4.39 (m, 1 H, H1'), 4.24 (m, 1 H, H5), 4.14 (m, 1 H, H4'), 4.07 (m, 1 H, H2), 4.04 (m, 2 H, H6b, H6a), 3.92 (m, 1 H, H3'), 3.90 (m, 1 H, H5'), 3.84 (m, 1 H, H3), 3.57 - 3.53 (m, 2 H, H6'a, H6'b), 3.50 (s, 3 H, OCH₃), 3.49 (s, 3 H, OCH₃), 3.40 (m, 1 H, H2'), 3.20 (s, 3 H, OCH₃), 1.51, 1.40, 1.34, 1.33 ppm (je s, 6 H, CCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 110.5, 109.9, 108.3, 107.1, 99.9, 79.4, 78.2, 77.6, 75.9, 75.4, 74.7, 74.2, 73.4, 64.5, 60.4, 57.5, 54.4, 48.3, 28.1, 27.1, 26.2, 25.6, 23.9 ppm.

5.2.4.1.10 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal aus 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-6'-*O*-(1-methoxy-1-methylethyl)lactose, dimethyl acetal^(79; 78)

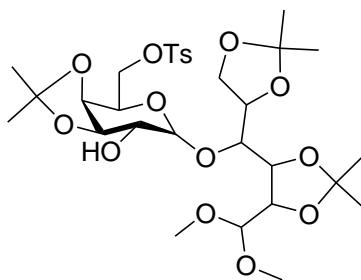
3.00 g (5.43 mmol) 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-6'-*O*-(1-methoxy-1-methylethyl)lactose, dimethyl acetal werden in einer 10:1 Mischung aus MeOH und Wasser eineinhalb Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 10 mL Toluol gelöst. Das Toluol wird bei erniedrigtem Druck wieder entfernt, dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Abschließend erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/Isohexan 3:2)

Ausbeute: 2.59 g (5.10 mmol, 94 %) farbloser Feststoff

für weitere Analytik siehe unter 5.2.4.1.9

5.2.4.1.11 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(4-toluolsulfonyl)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal
(80; 71)



122

14.0 g (27.5 mmol) 2,3:5,6:3',4'-Tri-*O*-(1-methylethyliden)-lactose, dimethyl acetal werden zusammen mit 6.02 g (31.6 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 86 mL 3-Picolin/Acetonitril (2:1) gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird in 300 mL Diethylether gegeben und dreimal mit je 200 mL Wasser und einmal mit 150 mL 0.2 M HCl gewaschen. Vor der Entfernung des Ethers wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Ether/Toluol 3:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, Ether/Toluol 3:1): 0.44

Ausbeute: 14.2 g (21.4 mmol, 78 %) gelber Sirup

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 7.78 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 8.4$ Hz, 2 H, *ortho*-CH), 7.34 (d, $^3J_{\text{(H,H)}} = 8.4$ Hz, 2 H, *meta*-CH), 4.43 (m, 1 H, H2), 4.40 (m, 1 H, H1'), 4.38 (m, 1 H, H1), 4.28 (m, 1 H, H3), 4.25 - 4.22 (m, 1 H, H6a), 4.16 - 4.10 (m, 3 H, H2', H4, H3'), 4.05 (m, 3 H, H4', H6'b, H6b), 3.98 (m, 1 H, H6'a), 3.92 - 3.91 (m, 1 H, H5), 3.49 - 3.47 (m, 1 H, H5'), 3.43 (s, 3 H, OCH₃), 3.40 (s, 3 H, OCH₃), 2.44 (s, 3 H, Ts-CH₃), 1.47, 1.42, 1.37, 1.35, 1.31, 1.25 ppm (je s, 3 H, CCH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 144.9, 132.7, 129.9, 128.0, 110.4, 110.1, 108.2, 104.9, 103.7, 78.9, 77.7, 77.7, 76.9, 75.2, 73.9, 72.7, 71.3, 68.3, 64.5, 56.3, 53.6, 28.0, 27.1, 26.4, 26.2, 25.6, 24.2, 21.6 ppm.

HRMS (C₃₀H₄₆O₁₄SNa):

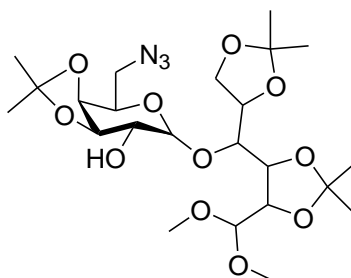
Ber.: 685.2506;

Δ = - 0.0020

Gef.: 685.2486.

5.2.4.1.12 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-

[(azido)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal ^(71; 80)



123

252

Zusammen mit 4.09 g (62.1 mmol) NaN_3 werden 13.0 g (19.6 mmol) 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(4-toluolsulfonyl)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal in 15 mL DMSO auf 115 °C erhitzt. Nach 24 Stunden wird die orangefarbene Lösung auf 100 mL dest. Wasser gegossen und das Rohprodukt mit 200 mL Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird dreimal mit je 150 mL Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, anschließend wird der Ether destillativ zu 90 % entfernt. Das Produkt **123** wird durch Zugabe von ca. 5 mL Et_2O /Isohexan (10:1) als farbloser Feststoff ausgefällt.

Ausbeute: 8.29 g (15.6 mmol, 79 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 114 – 116 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3452.5 (w), 2990.7 (w), 2098.0 (m), 1452.7 (w), 1370.1 (m), 1212.9 (m), 1165.2 (m), 1135.4 (m), 1116.7 (s), 1062.2 (s), 1047.8 (s), 1025.5 (m), 985.2 (m), 902.5 (m), 869.5 (m), 844.6 (m), 671.5 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

δ = 4.44 - 4.40 (m, 2 H, H2, H1'), 4.37 - 4.36 (m, 1 H, H1), 4.30 - 4.26 (m, 1 H, H5), 4.15 - 4.12 (m, 1 H, H2'), 4.09 - 4.05 (m, 3 H, H4, H3', H6b), 4.01 - 3.97 (m, 1 H, H6a), 3.92 - 3.90 (m, 1 H, H3), 3.82 - 3.78 (m, 1 H, H4'), 3.06 - 3.51 (m, 3 H, H6'a, H6'b), 3.44 (s, 3 H, OCH_3), 3.42 (s, 3 H, OCH_3), 1.50, 1.48, 1.37, 1.36, 1.33, 1.32 ppm (je s, 3 H, CCH_3).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS):

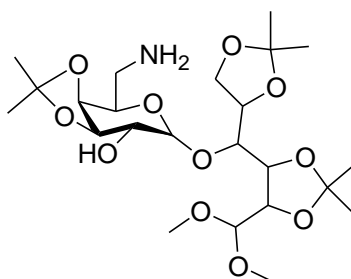
δ = 110.4, 110.2, 108.3, 105.3, 103.9, 79.0, 77.9, 77.9, 76.6, 75.4, 74.1, 73.3, 72.2, 64.6, 56.5, 53.5, 51.1, 28.1, 27.2, 26.4, 26.3, 25.6, 24.4 ppm.

MS (EI^+): m/z (%): 518.3 (5) [M^+], 75.1 (100) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$].

C₂₃H₃₉N₃O₁₁ [533.3]: Ber.: C 51.77, H 7.37, N 7.88;

Gef.: C 51.94, H 7.42, N 7.55.

5.2.4.1.13 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(amino)- β -D-galactopyranosyl]]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal ⁽⁸⁰⁾



124

2.81 g (5.26 mmol) 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(azido)- β -D-galactopyranosyl]]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal, 3.90 g (23.0 mmol) Triphenylphosphin und 11 mL DMF werden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 1.1 mL Ammoniaklösung (25 % aq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch achteinhalb Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 mL dest. Wasser zugegeben, wobei farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 100 mL CHCl_3 aus dem Filtrat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung wird das Produkt **124** erhalten.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Ethanol)

R_f Wert (Kieselgel, Ethanol): 0.17

Ausbeute: 1.97 g (3.88 mmol, 74 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 58.5 – 60.5 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369.5 (w), 2985.5 (w), 2934.7 (w), 1604.6 (w), 1456.3 (w), 1379.9 (m), 1370.0 (m), 1243.9 (m), 1214.3 (m), 1156.4 (m), 1088.3 (s), 1063.9 (s), 964.4 (w), 896.0 (m), 868.8 (s), 815.4 (m), 803.6 (m), 732.9 (w), 701.5 (w), 622.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

δ = 4.57 - 4.52 (m, 1 H, H2), 4.47 - 4.45 (m, 1 H, H1'), 4.37 - 4.35 (m, 1 H, H1), 4.33 - 4.30 (m, 1 H, H5), 4.24 - 4.19 (m, 1 H, H6a), 4.08 - 4.06 (m, 3 H, H4, H3', H2'), 4.05 - 3.99 (m, 1 H, H6b), 3.95 - 3.92 (m, 1 H, H3), 3.70 - 3.66 (m, 1 H, H5'), 3.58 - 3.51 (m, 1 H, H4'), 3.48 (s, 3 H, OCH₃), 3.46 (s, 3 H, OCH₃), 3.17 - 3.09 (m, 1 H, H6'b), 2.92 - 2.87 (m, 1 H, H6'a), 1.52 (s, 3 H, CCH₃), 1.41 (s, 3 H, CCH₃), 1.40 (s, 3 H, CCH₃), 1.34 ppm (s, 3 H, CCH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

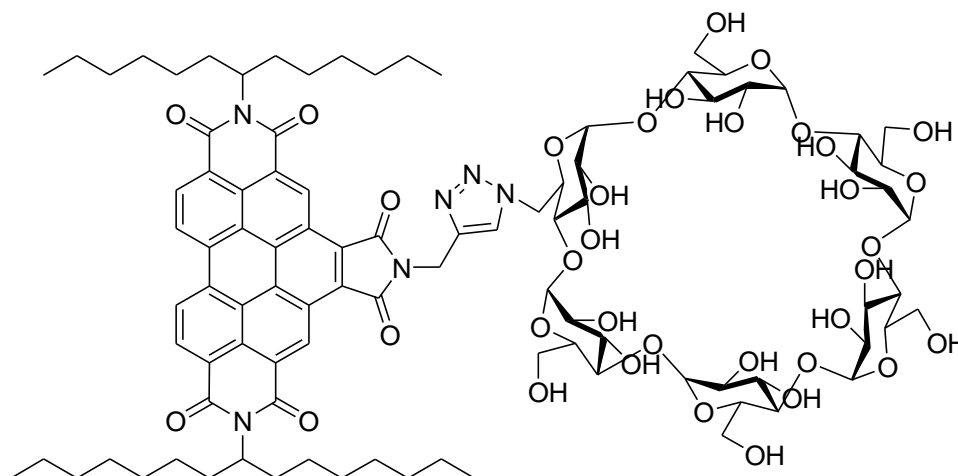
δ = 110.2, 108.3, 106.5, 103.6, 79.4, 78.2, 77.9, 75.9, 75.7, 75.3, 74.5, 74.3, 64.5, 57.0, 54.2, 43.1, 28.2, 27.2, 26.4, 26.3, 25.6, 24.1 ppm.

HRMS (C₂₃H₄₂NO₁₁): Ber.: 508.2758; Δ = - 0.0015

Gef.: 508.2743.

5.2.4.2 Cyclodextrin-Perylen-Verbindungen

5.2.4.2.1 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-{1-[(6-deoxy- α -cyclodextrin)-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-1',2':3,4;9,10-tris(dicarboximid)



125

100 mg (0.11 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-propargylbenzoperylen-1',2':3,4;9,10-tris(dicarboximid), 214 mg (0.22 mmol) Mono-6-azido-6-deoxy- α -cyclodextrin und 43.0 mg (0.22 mmol) Kupfer(I)iodid werden in 20 mL NMP unter Rühren auf 90 °C erhitzt.⁽³²⁾ Es werden 3 Tropfen Diisopropylethylamin zugegeben und 48 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach 19 Stunden werden weitere 0.1 mL und nach 24 Stunden weitere 0.4 mL Diisopropylethylamin zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion werden 100 mL Wasser zugegeben und viermal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Dabei bildet sich in der wässrigen Phase ein Niederschlag, der nach der Extraktion abfiltriert, mit reichlich Diethylether und Wasser gewaschen und getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung wird **125** auf Kieselgel aufgetragen, die Verunreinigungen mit CHCl₃/EtOH (5:1) entfernt und das Produkt mit DMF vom Kieselgel extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird **125** im Gefrierfach bei 0 °C aufbewahrt.

Ausbeute: 10 mg (5 μ mol, 5 %) dunkelgelber Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3326.4 (w), 2924.2 (w), 2855.8 (w), 1771.9 (w), 1704.0 (w), 1659.6 (m), 1624.8 (w), 1595.5 (w), 1414.6 (w), 1364.5 (m), 1317.9 (m), 1240.0 (w), 1150.7 (m), 1079.7 (s), 1028.2 (s), 936.1 (w), 845.7 (w), 811.9 (m), 765.4 (m), 747.5 (m), 697.0 (m), 657.9 (m), 640.5 (m), 617.7 (m), 609.8 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS):

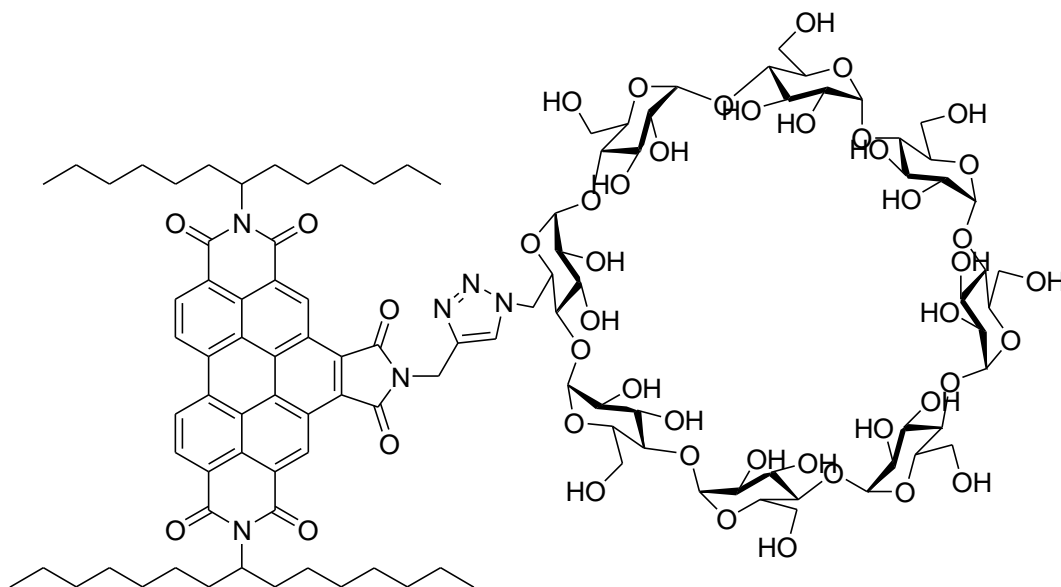
δ = 0.76 (m, 12 H, CH₃), 1.18 - 1.28 (m, 32 H, CH₂), 1.89 (m, 4 H, α -CH₂), 2.28 (m, 4 H, α -CH₂), 3.46 - 3.78 (m, 38 H, CH₂-Triazol, H₂ - H₆_{Cyclodextrin}), 4.87 (m, 6 H, H₁_{Cyclodextrin}), 5.22 (m, 2 H, NCH), 8.23 (s, 1 H, CH_{Triazol}), 9.11 (m, 2 H, CH_{Perylen}), 9.42 (m, 2 H, CH_{Perylen}), 10.38 ppm (m, 2 H, CH_{Perylen}).

UV/Vis (DMSO): λ_{\max} (E_{rel}) = 364 (0.90), 441 (0.80), 469 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 441 nm, $E_{441 \text{ nm/1 cm}}$ = 0.0125, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.02.

MS (FAB⁻): m/z (%): 1881.8 (4) [M -H], 1852.2 (3), 846.6 (75), 690.5 (25), 664.4 (40), 508.2 (25), 482 (35).

5.2.4.2.2 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-{1-[(6-deoxy- γ -cyclodextrin)-1*H*-[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)}



126

Neben 1.24 g (0.94 mmol) Mono-6-azido-6-deoxy- γ -cyclodextrin wird 428 mg (0.47 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-propargylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) in 80 mL NMP gelöst. ⁽³²⁾ Dem Reaktionsgemisch werden 185 mg (0.94 mmol) CuI und 0.05 mL Diisopropylethylamin zugegeben bevor 20 Stunden bei 110 °C gerührt wird. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung abfiltriert, in 150 mL Et₂O gegeben und 3x mit je 150 mL H₂O extrahiert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels aus der organischen Phase, wird das Rohprodukt über Kieselgel filtriert, die Verunreinigungen mit CHCl₃/EtOH (5:1) entfernt und **126** mit DMF vom Kieselgel extrahiert und bei 0 °C gelagert.

Ausbeute: 70 mg (30 μ mol, 7 %) dunkelgelber Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3311.7 (w), 2925.7 (w), 2854.0 (w), 1768.5 (w), 1707.9 (w), 1658.9 (m), 1623.9 (w), 1595.0 (w), 1397.9 (m), 1364.4 (m), 1318.0 (m), 1240.2 (w), 1151.7 (m),

1078.3 (s), 1024.7 (s), 1001.2 (s), 938.9 (m), 843.9 (m), 826.5 (m), 812.0 (m), 763.9 (m), 748.0 (m), 701.6 (m), 659.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS):

δ = 0.80 (m, 12 H, CH₃), 1.24 – 1.37 (m, 32 H, CH₂), 1.96 (m, 4 H, α -CH₂), 2.29 (m, 4 H, α -CH₂), 3.61 (m, 17 H, CH_{Cyclodextrin}), 4.48 (m, 13 H, CH_{Cyclodextrin}), 4.87 - 5.16 (m, 17 H, NCH, CH₂-Triazol, CH_{Cyclodextrin}), 5.72 – 5.78 (m, 6 H, CH_{Cyclodextrin}), 5.86 – 5.78 (m, 10 H, CH_{Cyclodextrin}), 8.20 (s, 1 H, CH_{Triazol}), 8.80 (m, 2 H, CH_{Perylen}), 9.34 (m, 2 H, CH_{Perylen}), 9.81 ppm (m, 2 H, CH_{Perylen}).

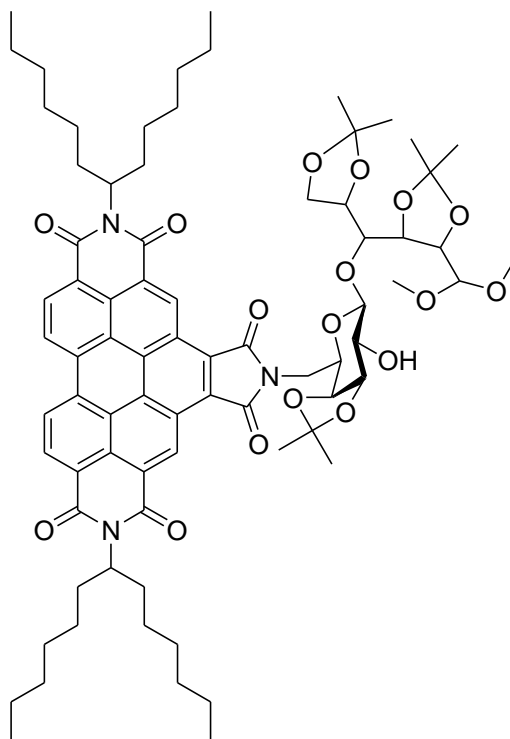
UV/Vis (DMSO): λ_{max} (E_{rel}) = 374 (0.90), 440 (0.80), 469 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 440 nm, $E_{440\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0428, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (FAB⁺): m/z (%): 2228.1 (1) [M^+ -H+Na], 1073.5 (6), 891.3 (2), 666.3 (5), 484.2 (30).

5.2.4.3 Lactose-Perylen-Verbindungen

5.2.4.3.1 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{2,3:5,6-bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(amino)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)



127

200 mg (0.24 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarboxyl-1',2'-anhydrid-3,4:9,10-bis(imid), 784 mg (1.64 mmol) 2,3:5,6-Bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(amino)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetal, 252 mg (1.21 mmol) DCC und zwei Tropfen TFA werden in 15 mL CHCl_3 gelöst und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt.⁽⁷⁶⁾ Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch gereinigt. Wobei die erste Reinigung mit $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (10:1) und die zweite Reinigung mit DCM/EtOH (100:1) erfolgt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOAc 10:1; Kieselgel, DCM/EtOH 100:1)

R_f Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOAc 10:1): 0.31

R_f Wert (Kieselgel, DCM/EtOH 100:1): 0.74

Ausbeute: 123 mg (0.09 mmol, 38 %) gelber Feststoff

Schmp.: 125.9 – 131.0 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3467.9 (w), 2925.2 (m), 2855.8 (m), 2341.1 (w), 2167.0 (w), 1771.9 (w), 1706.0 (s), 1661.7 (s), 1625.9 (m), 1594.4 (m), 1524.0 (w), 1455.0 (w), 1439.3 (w), 1401.6 (m), 1365.1 (s), 1345.3 (m), 1317.2 (s), 1273.7 (m), 1240.5 (m), 1214.5 (m), 1158.8 (m), 1137.0 (m), 1064.7 (s), 1029.7 (s), 969.8 (m), 942.2 (m), 846.9 (m), 811.8 (s), 765.5 (s), 747.6 (m), 722.1 (m), 659.5 (m), 620.3 cm⁻¹ (m).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 273 (0.37), 373 (0.63), 435 (0.63), 465 nm (1.00).

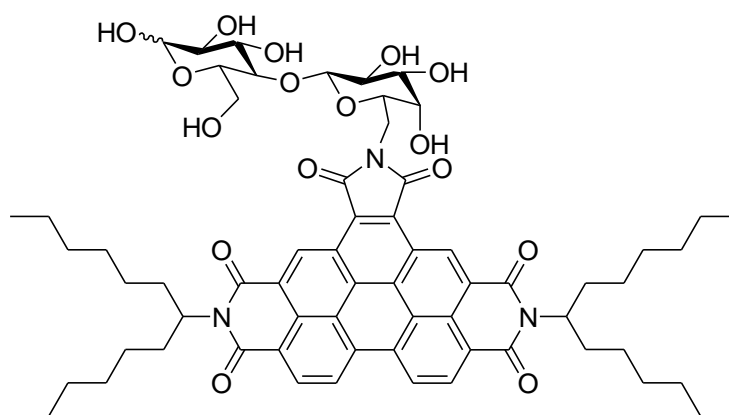
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 476 (1.00), 508 nm (0.67).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0125, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.28.

HRMS (C₇₇H₉₉N₃O₁₇Na): Ber.: 1360.6872 Δ = - 0.0004
Gef.: 1360.6868

C₇₇H₉₉N₃O₁₇ [1337.7]: Ber.: C 69.09, H 7.45, N 3.14;
 Gef.: C 68.53, H 7.50, N 3.18.

5.2.4.3.2 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{6'-aminolactosyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)



128

109 mg (80.0 μ mol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{2,3:5,6-bis-*O*-(1-methylethyliden)-4-*O*-[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-6-*O*-[(amino)- β -D-galactopyranosyl]aldehydo-D-glucose, dimethyl acetyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) werden in 3 mL CHCl₃ gelöst und mit 7 mL TFA versetzt. ⁽⁶⁷⁾ Die Reaktionslösung wird 35 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und durch Säulenchromatographie aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1)

***R_f* Wert** (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1): 0.60

Ausbeute: 9 mg (8 μ mol, 10 %) gelber Feststoff

Zersetzungspunkt: 107 - 109 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3361.1 (w), 2961.5 (w), 2925.7 (w), 2853.9 (w), 2361.8 (w), 2335.1 (w), 1771.4 (w), 1707.0 (m), 1661.7 (m), 1593.8 (w), 1575.8 (w), 1558.2 (w), 1397.7 (m), 1364.4 (m), 1317.4 (s), 1259.8 (s), 1241.6 (w), 1151.7 (w), 1014.8 (s), 943.1 (w), 861.4 (w), 811.3 (s), 791.4 (s), 765.5 (s), 747.9 (s), 698.3 (m), 677.9 (m), 658.3 cm⁻¹ (s).

UV/Vis (CHCl₃/EtOH 5:1): λ_{max} (E_{rel}) = 376 (0.07), 411 (0.30), 437 (0.70), 467 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃/EtOH 50:1): λ_{max} (I_{rel}) = 477 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃/EtOH 50:1, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0260, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.14.

HRMS (C₆₆H₈₁N₃O₁₆): Ber.: 1171.5617, Δ = - 0.0018
Gef.: 1171.5599.

5.2.5 Absolutierung der Lösungsmittel für die spektroskopischen Messungen

Aceton: 50 mL Uvasol-Aceton eine Stunde über P_2O_5 bei RT rühren, anschließend abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁶⁾

Acetonitril: 50 mL Uvasol-Acetonitril fraktionierend destillieren über 5 g P_2O_5 . Aufbewahrung über 3 Å Molsieb und unter Argon. ⁽⁸⁶⁾

Benzonitril: 50 mL Benzonitril mit $CaSO_4$ 16 Stunden vortrocknen. Anschließend dreimal mit je 5 g P_2O_5 2 Stunden unter Rückfluss erhitzen, danach jeweils fraktionierend destillieren. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argonatmosphäre mit Molsieb 3 Å. ⁽⁸⁷⁾

Benzylalkohol: Benzylalkohol wird in Diethylether gegen wässrige KOH-Lösung dreimal gewaschen. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und Entfernung des Ethers wird über CaO 16 Stunden getrocknet und anschließend fraktionierend destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argon und mit Molsieb 3 Å. ⁽⁸⁸⁾

1-Butanol: Einen Liter vorgetrocknetes 1-Butanol mit 7 – 10 g Na leicht erwärmen bis zur vollständigen Auflösung des Na. Nach Zugabe von 30 g Dibutylphthalat 3 Stunden unter Rückfluss rühren und abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁶⁾

2-Butanon: 50 mL 2-Butanon mit $KMnO_4$ und CaO unter Rückfluss erhitzen bis der Schiff'sche Aldehydtest negativ ist. Das filtrierte 2-Butanon wird dann

über Al_2O_3 filtriert, mit P_2O_5 3 Tage bei RT getrocknet und fraktionierend destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argon und über 3 Å Molsieb. ⁽⁸⁸⁾

Chinolin: 50 mL Uvasol-Chinolin 24 Stunden über Na_2SO_4 vortrocknen, 2 Stunden mit Zn-Staub auf 180 °C erhitzen und fraktionierend destillieren. Aufbewahrung unter Argon und mit 3 Å Molsieb. ⁽⁸⁸⁾

Chlorbenzol: 50 mL Chlorbenzol dreimal mit je 20 mL konz. H_2SO_4 extrahieren; zweimal je 50 Stunden über CaCl_2 vortrocknen, zwei Stunden über P_2O_5 unter Rückfluss erhitzen und fraktionierend destillieren. Unter Argon aufbewahren. ⁽⁸⁹⁾

Chloroform: 50 mL Chloroform dreimal mit je 50 mL dest. H_2O waschen, 16 Stunden über CaCl_2 vortrocknen und über P_2O_5 destillieren. Aufbewahrung unter Argon und mit 4 Å Molsieb. ⁽⁸⁸⁾

Dichlormethan: 50 mL Dichlormethan dreimal mit je 50 mL dest. H_2O waschen, 16 Stunden über CaCl_2 vortrocknen und über P_2O_5 destillieren. Aufbewahrung unter Argon und mit 4 Å Molsieb. ⁽⁸⁸⁾

Diethylether: Diethylether wird mehrere Tage über CaCl_2 vorgetrocknet. Nach mehrstündigem Refluxieren über Natrium wird abdestilliert. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argon über KOH-Plätzchen (85 %). ⁽⁸⁶⁾

Diglyme: 50 mL Diglyme zwei Tage über 0.5 g CuCl und 5.0 g gepulvertem KOH (85 %) rühren und abdekantieren. Mit 1.0 g Na-Stückchen acht

Stunden unter Rückfluss rühren und abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁸⁾

DMF: 50 mL Uvasol-DMF über 5 g CaH₂ destillieren. Aufbewahrung mit Molekularsieb 3 Å und unter Argon. ⁽⁸⁶⁾

DMSO: Fraktionierende Destillation von 50 mL Uvasol-DMSO über 5 g P₂O₅. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁶⁾

Essigsäure: 50 mL Eisessig zwei Stunden über 5 g P₂O₅ refluxieren, anschließend fraktionierende Destillation. Aufbewahrung mit Molekularsieb 3 Å und unter Argon. ⁽⁸⁶⁾

Ethanol: Einen Liter absol. Ethanol mit 7 – 10 g Na bis zur vollständigen Auflösung des Na bei RT rühren. Nach Zugabe von 30 g Diethylphtalat 3 Stunden unter Rückfluss rühren und abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁶⁾

Ethylacetat: Ethylacetat wird mit 5 % aq. Na₂CO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ vorgetrocknet. Nach Trocknung mit P₂O₅ über zwei Stunden unter Rückfluss wird fraktionierend destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt über Molsieb 3 Å und unter Argonatmosphäre. ⁽⁸⁸⁾

Formamid: 50 mL Formamid eineinhalb Stunden mit 5 g Amberlite MB1 und 1 g Aktivkohle bei RT rühren. Zweimalige Filtration und Extraktion mit je 50 mL trockenem Et₂O. Dreieinhalb Stunden trockenen N₂ durch die

Lösung blubbern lassen und fraktionierend destillieren. Aufbewahrung unter Argon und mit 3 Å Molsieb.⁽⁹⁰⁾

Methanol: Zu 1 g Mg-Spänen und 1 g Jod 100 mL Methanol zugeben und bis zum Verschwinden der Jodfarbe und zur Auflösung des Mg erwärmen. Nochmals 600 mL Methanol zugeben, zwei weitere Stunden refluxieren und abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren.⁽⁸⁶⁾

2-Methoxyethanol: 50 mL 2-Methoxyethanol über Al_2O_3 filtrieren, 24 Stunden über 10 g SiO_2 rühren, abfiltrieren und 16 Stunden mit 500 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 500 mg SiO_2 bei RT rühren. Anschließend fraktionierende Destillation. Aufbewahrung unter Argon und mit 3 Å Molsieb.⁽⁸⁸⁾

Monoglyme: 50 mL Monoglyme dreimal mit je 10 mL 50 % KOH-Lösung (aq.) waschen. 24 Stunden über 2.0 g gepulvertem KOH (85 %) und 0.7 g CuCl rühren, abfiltrieren und 16 Stunden bei RT über Na rühren. Acht Stunden auf Rückfluss erhitzen und abdestillieren. Aufbewahrung unter Argon und mit 3 Å Molsieb.⁽⁸⁸⁾

NMP: 50 mL NMP mit 5 g P_2O_5 16 Stunden bei RT rühren, anschließend fraktionierende Destillation. Mit 4 Å Molsieb unter Argon lagern.⁽⁸⁸⁾

3-Picolin: 50 mL 3-Picolin zwei Tage bei RT über 5 g gepulvertem KOH (85 %) gerührt mit anschließender fraktionierender Destillation. Aufbewahrung unter Argon und mit 3 Å Molsieb.⁽⁸⁶⁾

1-Propanol: Einen Liter vorgetrocknetes 1-Propanol mit 7 – 10 g Na bis zur vollständigen Auflösung des Na bei RT rühren. Nach Zugabe von 30 g Dipropylphtalat 3 Stunden unter Rückfluss rühren und abdestillieren. Unter Argon und mit 3 Å Molsieb aufbewahren. ⁽⁸⁶⁾

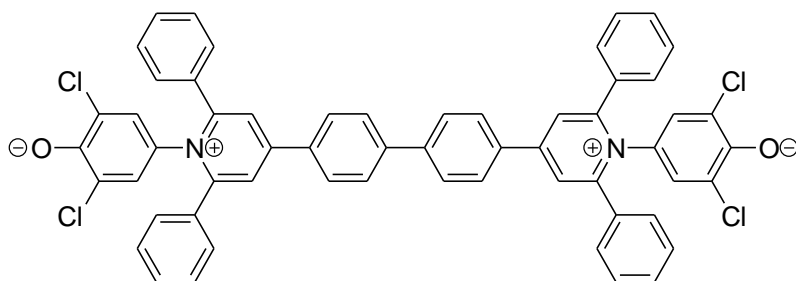
THF: THF wurde über Na in einer Umlaufdestillationsapparatur getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte unter Stickstoff. ⁽⁸⁶⁾

Toluol: Toluol wurde über Na-Stücken getrocknet und abdestilliert. ⁽⁸⁶⁾

6 Anhang

6.1 Tabellen der E_T -Werte der synthetisierten E_T -Verbindungen

6.1.1 E_T -Werte der Verbindung 68

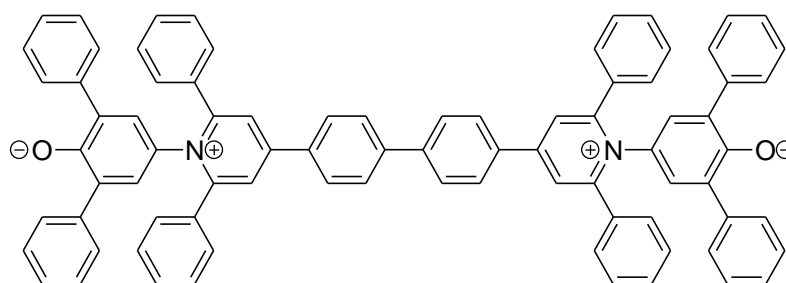


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kJ/mol]	E_T [kcal/mol]
Chinolin	644	185.6	44.4
3-Picolin	640	186.8	44.7
DCM	601	199.1	47.6
2-Butanon	606	197.3	47.2
Nitrobenzol	599	199.7	47.7
Benzonitri	601	199.1	47.6
Aceton	586	203.9	48.8
DMF	571	209.4	50.1
DMSO	547	218.7	52.3
Acetonitril	540	221.4	52.9
1-Butanol	511	234.2	55.9
1-Propanol	501	238.5	57.1
Benzylalkohol	506	236.3	56.5
Ethanol	487	245.7	58.7
2-Methoxyethanol	489	244.6	58.5
EtOH/H ₂ O (8:2)	456	262.1	62.7

MeOH	451	265.0	63.4
Formamid	458	261.0	62.4

Tabelle 5: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 68.

6.1.2 E_T -Werte der Verbindung 69

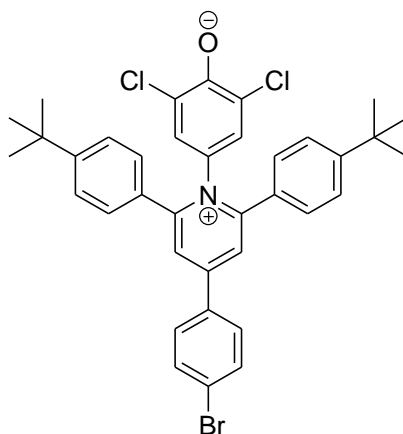


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kJ/mol]	E_T [kcal/mol]
Chlorbenzol	782	153.0	36.6
1,2-Dimethoxyethan	779	153.4	36.7
Diethylenglycol-dimethylether	768	155.6	37.2
Chinolin	770	155.2	37.1
3-Picolin	768	155.6	37.2
DCM	735	162.7	38.9
2-Butanon	731	163.5	39.1
Nitrobenzol	727	164.6	39.3
Benzonitril	721	165.8	39.7
Aceton	706	169.4	40.5
DMF	694	172.3	41.2
DMSO	666	179.6	42.9
Acetonitril	651	183.7	43.9
1-Butanol	601	199.0	47.6

1-Propanol	587	203.7	48.7
Benzylalkohol	565	211.7	50.6
Ethanol	572	209.2	50.0
2-Methoxyethanol	556	215.2	51.4
Ion. liqu.	555	215.6	51.5
EtOH/H ₂ O (8:2)	548	218.1	52.2
MeOH	527	226.8	54.3

Tabelle 6: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{max} und Absorptionsenergien der Verbindung 69.

6.1.3 E_T -Werte der Verbindung 71

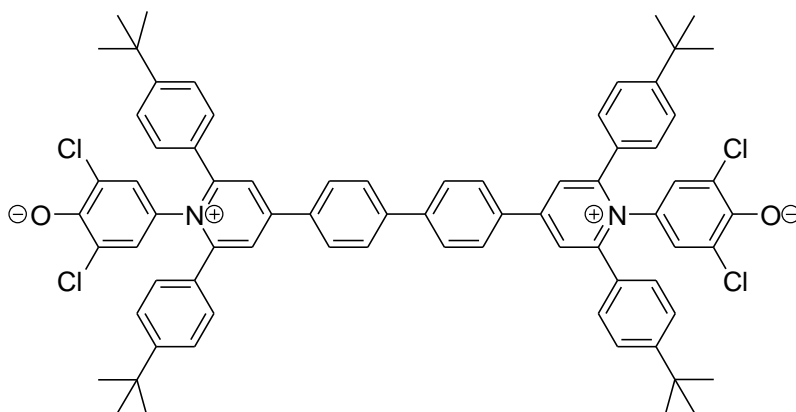


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	450.2	63.5	265.6
EtOH	486.2	58.8	246.0
1-PrOH	501.2	57.0	238.6
1-BuOH	503.2	56.8	237.7
Acetonitril	542.6	52.7	220.4
DMSO	540.0	52.9	221.5
DMF	562.0	50.9	212.8
Aceton	582.8	49.1	205.2

Dichlormethan	595.2	48.0	200.9
3-Picolin	621.6	46.0	192.4
CHCl ₃	622.6	45.9	192.1
EtOAc	635.0	45.0	188.3
THF	659.6	43.3	181.3
Toluol	731.0	39.1	163.6

Tabelle 7: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 71.

6.1.4 E_T -Werte der Verbindung 72

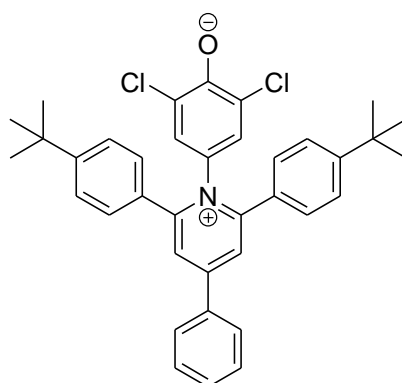


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
Formamid	466.0	61.4	256.6
MeOH	451.0	63.4	265.2
<i>N</i> -Methylformamid	472.3	60.5	253.2
EtOH/H ₂ O (8:2)	469.6	60.9	254.7
2-Methoxyethanol	496.2	57.6	241.0
EtOH	490.4	58.3	243.9
Benzylalkohol	509.4	56.1	234.8
1-PrOH	507.4	56.3	235.7
1-BuOH	517.4	55.3	231.1

Acetonitril	542.6	52.7	220.4
DMSO	550.4	51.9	217.3
DMF	573.4	49.9	208.6
NMP	595.6	48.0	200.8
Aceton	597.4	47.9	200.2
Benzonitril	591.6	48.3	202.1
Dichlormethan	608.6	47.0	196.5
3-Picolin	635.4	45.0	188.2
Chinolin	640.0	44.7	186.9
CHCl ₃	627.6	45.6	190.6
Diethylenglycol- dimethylether	623.2	45.9	191.9
1,2-Dimethoxyethan	658.8	43.4	181.5
THF	672.6	42.5	177.8

Tabelle 8: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 72.

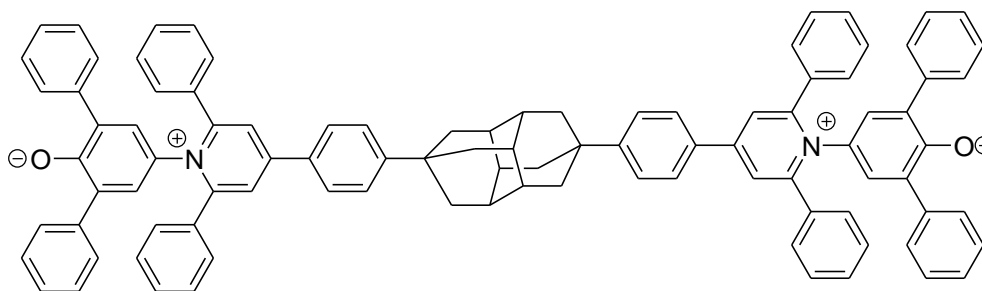
6.1.5 E_T -Werte der Verbindung 74



Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
Formamid	440.0	65.0	271.8
MeOH	444.6	64.3	269.0

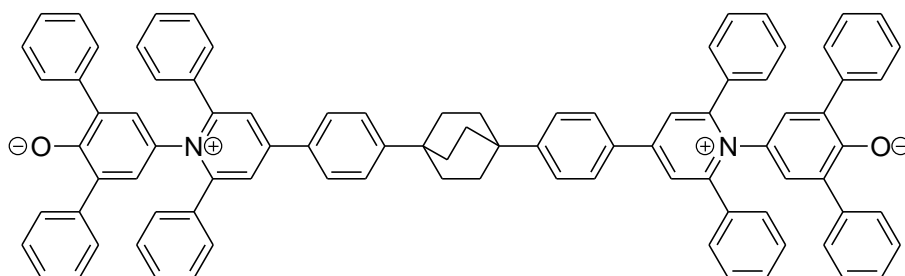
<i>N</i> -Methylformamid	447.4	63.9	267.3
EtOH/H ₂ O (8:2)	459.6	62.2	260.2
2-Methoxyethanol	480.0	59.6	249.1
EtOH	477.8	59.8	250.3
Benzylalkohol	489.2	58.4	244.5
1-PrOH	490.2	58.3	244.0
1-BuOH	497.4	57.5	240.4
Acetonitril	526.8	54.3	227.0
DMSO	526.4	54.3	227.2
DMF	550.4	51.9	217.3
NMP	576.0	49.6	207.6
Aceton	573.0	49.9	208.7
Benzonitril	566.6	50.5	211.1
Dichlormethan	580.2	49.3	206.1
3-Picolin	603.6	47.4	198.1
Chinolin	610.4	46.8	195.9
CHCl ₃	603.2	47.4	198.3
Diethylenglycol- dimethylether	630.0	45.4	189.8
1,2-Dimethoxyethan	634.0	45.1	188.6
Ethylacetat	621.6	46.0	192.4
THF	644	44.4	185.7
Diethylether	714.0	40.0	167.5
Toluol	704.6	40.6	169.7

Tabelle 9: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 74.

6.1.6 E_T -Werte der Verbindung 80

Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	510.2	56.0	234.4
EtOH	548.0	52.2	218.2
1-PrOH	566.2	50.5	211.2
Acetonitril	623.0	45.9	192.0
DMSO	631.6	45.3	189.3
DMF	654.8	43.7	182.6
Aceton	681.6	41.9	175.5
Benzonitril	686.0	41.7	174.3
Dichlormethan	693.6	41.2	172.4
3-Picolin	719.8	39.7	166.1
CHCl_3	727.0	39.3	164.5
THF	759.4	37.6	157.5

Tabelle 10: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{max} und Absorptionsenergien der Verbindung 80.

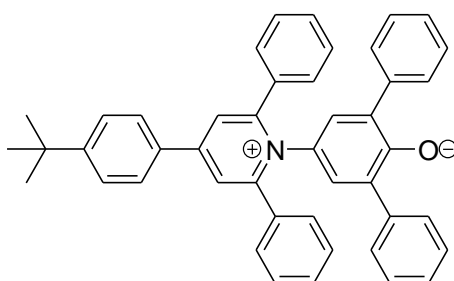
6.1.7 E_T -Werte der Verbindung 92

Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	517.0	55.3	231.3
<i>N</i> -Methylformamid	518.0	55.2	230.9
EtOH/H ₂ O (8:2)	537.0	53.2	222.7
2-Methoxyethanol	549.6	52.0	217.6
Ethanol	553.2	51.7	216.2
Benzylalkohol	563.2	50.8	212.3
1-PrOH	576.4	49.6	207.5
1-BuOH	582.2	49.1	205.4
Acetonitril	627.6	45.9	192.0
DMSO	629.2	45.6	190.6
DMF	659.6	43.3	181.3
NMP	677.6	42.2	176.5
Aceton	685.0	41.7	174.6
Benzonitril	676.0	42.3	179.9
2-Butanon	693.0	41.3	172.6
DCM	701.2	40.8	170.6
3-Picolin	723.0	39.5	165.4
Chinolin	725.8	39.4	164.8
CHCl ₃	736.0	38.8	162.5
Diethylenglycol- dimethylether	757.4	37.7	157.9
1,2-Dimethoxyethan	756.8	37.8	158.0
EtOAc	743.4	38.5	160.9

Chlorbenzol	733.2	40.0	163.1
THF	769.2	37.2	155.5

Tabelle 11: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 92.

6.1.8 E_T -Werte der Verbindung 94

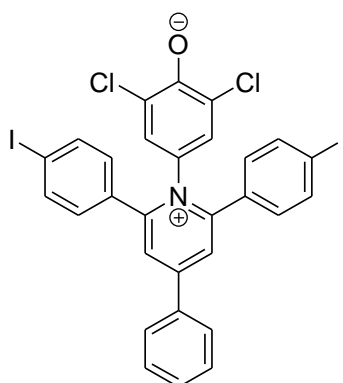


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	514.0	55.6	232.7
<i>N</i> -Methylformamid	526.4	54.3	27.2
EtOH/H ₂ O (8:2)	535.4	53.4	223.4
2-Methoxyethanol	547.8	52.2	218.3
EtOH	548.0	52.2	218.2
Benzylalkohol	560.0	51.1	213.6
1-PrOH	566.2	50.5	211.2
1-BuOH	573.0	49.9	208.7
Acetonitril	623.0	45.9	192.0
DMSO	629.2	45.4	190.1
DMF	654.2	44.9	182.8
NMP	674.6	42.4	177.3
Aceton	683.2	41.8	175.0
Benzonitril	674.6	42.4	177.3
2-Butanon	690.6	41.4	173.2

Dichlormethan	693.8	41.2	172.4
3-Picolin	715.0	40.0	167.3
Chinolin	719.4	39.7	166.2
CHCl ₃	723.6	31.6	165.3
Diethylenglycol- dimethylether	751.4	38.0	159.2
1,2-Dimethoxyethan	747.8	38.2	159.9
EtOAc	737.0	38.8	162.3
Chlorbenzol	722.8	39.6	165.5
THF	756.4	37.8	158.1
Diethylether	829.8	34.5	144.1

Tabelle 12: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 94.

6.1.9 E_T -Werte der Verbindung 98

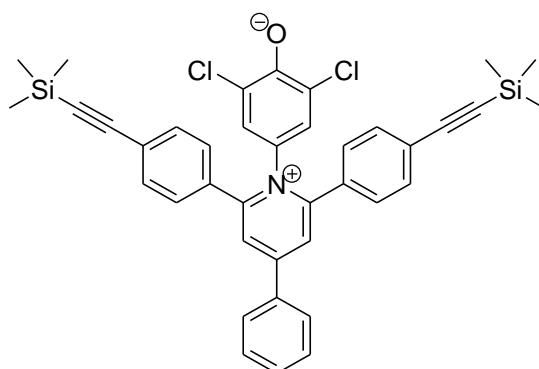


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	444.6	64.3	269.0
EtOH	479.6	59.6	249.4
1-PrOH	495.2	57.7	241.5
1-BuOH	502.4	56.9	238.0

Acetonitril	532.0	53.7	224.8
DMSO	532.0	53.7	224.8
DMF	553.0	51.7	216.3
Aceton	581.8	49.1	205.6
Dichlormethan	599.4	47.7	199.5
3-Picolin	615.8	46.4	194.2
CHCl ₃	627.4	45.6	190.6
THF	664.6	43.0	179.9

Tabelle 13: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 98.

6.1.10 E_T -Werte der Verbindung 99

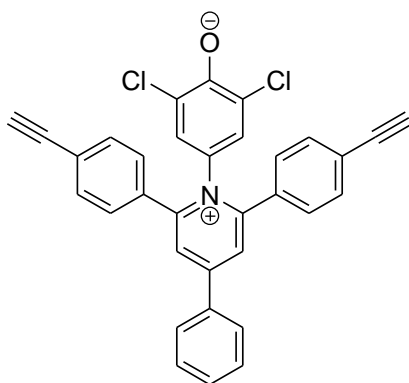


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	450.2	63.5	265.6
EtOH	484.4	59.0	246.9
1-PrOH	498.8	57.3	239.8
1-BuOH	505.4	56.6	236.6
Acetonitril	540.0	52.9	221.5
DMSO	540.0	52.9	221.5
DMF	557.6	51.3	214.5
Aceton	586.8	48.7	203.8

Dichlormethan	603.6	47.4	198.1
3-Picolin	617.4	46.3	193.7
CHCl ₃	627.4	45.6	190.6
THF	664.8	43.0	179.9

Tabelle 14: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 99.

6.1.11 E_T -Werte der Verbindung 100

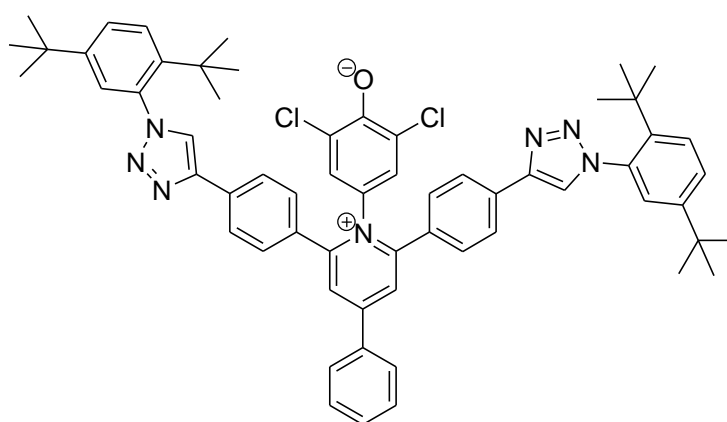


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	450.4	63.5	265.5
EtOH	484.4	59.0	246.9
1-PrOH	504.4	56.7	237.1
1-BuOH	503.8	56.7	237.4
Acetonitril	537.8	53.2	222.4
DMSO	537.0	53.2	222.7
DMF	557.6	51.3	214.5
Aceton	581.6	49.2	205.6
Dichlormethan	594.8	48.1	201.1
3-Picolin	621.2	46.0	192.5

THF	661.2	43.2	180.9
-----	-------	------	-------

Tabelle 15: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 100.

6.1.12 E_T -Werte der Verbindung 103

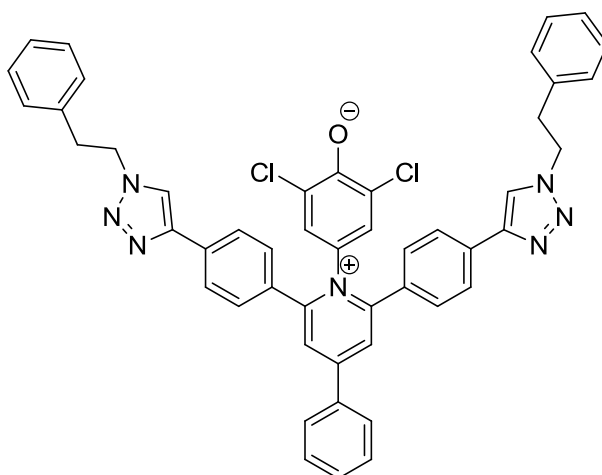


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	455.4	62.8	262.6
EtOH/H ₂ O (8:2)	459.0	62.3	260.5
EtOH	484.4	59.0	246.9
Benzylalkohol	527.2	54.2	226.8
1-PrOH	503.2	56.8	237.7
1-BuOH	506.8	56.4	236.0
Acetonitril	538.2	53.1	222.2
DMSO	541.4	52.8	220.8
DMF	549.4	52.0	217.7
NMP	565.8	50.5	211.4
Aceton	571.6	50.0	209.2
Benzonitril	556.8	51.3	214.8
Dichlormethan	591.4	48.3	202.2
3-Picolin	568.4	50.3	210.4

Chinolin	556.8	51.3	214.8
CHCl ₃	605.0	47.3	197.7

Tabelle 16: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{\max} und Absorptionsenergien der Verbindung 103.

6.1.13 E_T -Werte der Verbindung 105

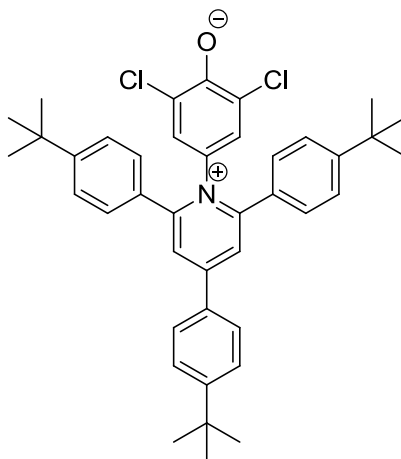


Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	446.8	64.0	267.7
EtOH	478.0	59.8	250.2
1-PrOH	487.2	58.7	245.5
1-BuOH	499.6	57.2	239.4
Acetonitril	514.8	55.5	232.3
DMSO	540.0	52.9	221.5
DMF	551.0	51.9	217.0
Aceton	571.6	50.0	209.2
Benzonitril	561.2	50.9	213.1
Dichlormethan	591.0	48.4	202.4

CHCl ₃	605.0	47.3	197.7
THF	783.2	44.4	185.8

Tabelle 17: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{max} und Absorptionsenergien der Verbindung 105.

6.1.14 E_T -Werte der Verbindung 107



Lösungsmittel	λ [nm]	E_T [kcal/mol]	E_T [kJ/mol]
MeOH	441.6	64.7	270.8
EtOH	473.4	60.4	252.6
1-PrOH	486.0	58.8	246.1
1-BuOH	495.4	57.7	241.4
Acetonitril	506.8	56.4	236.0
DMSO	518.6	55.1	230.6
DMF	549.2	52.1	217.8
Aceton	562.0	50.9	212.8
Dichlormethan	573.8	49.8	208.4
Chinolin	603.4	47.4	198.2
CHCl ₃	596.6	47.9	200.5
EtOAc	613.2	46.6	195.0

Chlorbenzol	594.4	48.1	201.2
THF	639.0	44.7	187.2
Diethylether	707.2	40.7	169.1

Tabelle 18: Liste aller vermessenen Lösungsmittel, λ_{max} und Absorptionsenergien der Verbindung 107.

6.2 Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrom
Abb.	Abbildung
absol.	absolutiert
aq.	wässrig
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Ber.	Berechnet
Bidest.	Bidestilliert
BHT	Butylhydroxytoluol
br.	Breit
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
cm ⁻¹	Wellenzahl
cm	Zentimeter
CT	Charge-Transfer
d	Duplett
d	Tag
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
Dest.	Destilliert
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ε	Extinktionskoeffizient
<i>E</i>	Extinktion
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
<i>E_T</i> (1)	Pyridinium- <i>N</i> -phenolbetain <i>E_T</i> (1)
<i>E_T</i> (30)	Pyridinium- <i>N</i> -phenolbetain <i>E_T</i> (30)
<i>E_T</i> (33)	Pyridinium- <i>N</i> -phenolbetain <i>E_T</i> (33)
eV	Elektronenvolt
FAB	Fast Atom Bomardement

FRET	Förster-Resonanz-Energie-Transfer
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
g	Gramm
Gef.	Gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
I_{rel}	relative Intensität
ICS	Intersystem Crossing
IR	Infrarot
L	Liter
λ	Wellenlänge
LA	Lewissäure
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	molar
m	Multipllett
m	medium
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption Ionization
max	maximal
mbar	Millibar
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	millimolar
MO	Molekülorbital
MOF	Metal–organic–framework
mol	molar
Monoglyme	1,2-Dimethoxyethan
MIMA	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid)
MS	Massenspektrometrie

μmol	Micromolar
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Nuclear magnetic resonance
p.a.	per analysis
ppm	parts per million
q	Quartett
quin	Quintett
R_f	Ratio of Front
RI	Refractive index
r.p.m.	Rotations per minute
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s	strong
S13	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid
SBU	Structural Building Unit
SET	Single Eletron Transfer
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Vis	visible
w	weak

6.3 Verwendete Feinchemikalien

(Bis(trifluoroacetoxy)iod)benzol	Acros, 98 %
1,8-Naphthalinanhydrid	Acros, 97 %
1-Bromdecan	Merck
2,2-Dimethoxypropan	Acros
2,6-Diphenylphenol	Aldrich, 98 %
2-Amino-5-iodopyridin	Acros, 98 %
2-Brom-1-phenylethan	Schuchardt, 96 %
4-Amino-2,6-dichlorphenol	Acros, 98 %
4-Aminophenol	Janssen
4-Brombenzaldehyd	Lancaster
4-Iodacetophenon	Acros, 98 %
4-Toluolsulfonsäure Monohydrat	Acros, reinst
4-Toluolsulfonsäurechlorid	Merck
Acetophenon	Acros, 98 % extra pure
Acrylnitril	Janssen
Benzylcyanid	Janssen
BF ₃ ·OEt ₂	Acros, 48 % BF ₃ , Acroseal ®
Chloranil	Acros
DCC	Acros, 99 %
DIBAL-H	Acros, 1 M Hexan
Iod	AppliChem, sublimiert, p.a.
Isoamylnitrit	Merck
Kupfer(I)iodid	Merck, 99 %
Lactose	Acros
Mucobromsäure	Acros, 99 + %
Pd(OAc) ₂	Aldrich, 47.5 % Pd
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Acros, 15 % Pd
Phenylacetone	Acros, 99+ %
Propargylamin	Acros, 99 %
Tetrabutylammoniumbromid	Fluka
Tetrabutylammoniumfluorid	Merck, 20 % in THF
Trimethylsilylacetylen	Acros, 98 %

Trimethylsilylazid	Merck, p.s.
Triphenylmethanol	Acros, 97 %
Triphenylphosphin	Aldrich
Triton B in Methanol	Acros, 40 gew%

6.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundkörper der Perylenfarbstoffe (R_1, R_2 = Aryl- oder Alkylreste)	2
Abbildung 2: schematische Darstellung der solvatochromen Verschiebung negativ-solvatochromer Farbstoffe.	4
Abbildung 3: Struktur des $E_T(30)$ -Betains.	5
Abbildung 4: schematische Darstellung der solvatochromen Verschiebung positiv-solvatochromer Farbstoffe.	6
Abbildung 5: Grund- und Anregungszustand des 4,4'-Bisdimethylaminofuchsons.	6
Abbildung 6: Schematische Darstellung des FRET-Mechanismus.....	10
Abbildung 7: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore 3 ($X = H$) und 4 ($X = Ph$), welche durch direkte Einkondensation der aminierten E_T -Derivate 5 ($X = H$) und 6 ($X = Ph$) in <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (2) synthetisiert wurden; ($R = 1$ -Hexylheptyl).	12
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Single-Electron-Transfers (SET).....	13
Abbildung 9: Struktur des Betains der $E_T(33)$ -Skala.....	14
Abbildung 10: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung.....	14
Abbildung 11: Syntheschema zur Darstellung der bromierten E_T -Farbstoffe 44 , 45 und 51	16
Abbildung 12: Verwendete Syntheserouten zur Darstellung von 4-Amino-2,6-diphenylphenol (50).	17
Abbildung 13: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore 53 ($X = H$), 54 ($X = Cl$), 55 ($X = Phenyl$); ($R = 1$ -Hexylheptyl).	18
Abbildung 14: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Perylen-Bichromophore 57 ($X = H$), 58 ($X = Cl$) und 59 ($X = Phenyl$); ($R = 1$ -Hexylheptyl).	20
Abbildung 15: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Naphthalin-Chromophore 61 ($X = H$) und 62 ($X = Cl$).	22
Abbildung 16: Syntheschema zur Darstellung von 7-(1-Hexylheptyl)-2-oxa-7-azapyren-1,3,6,8-tetraon 14 ($R = 1$ -Hexylheptyl).	23
Abbildung 17: Syntheschema zur Darstellung der E_T -Naphthalin-Derivate 66 ($X = Cl$) und 67 ($X = Phenyl$); ($R = 1$ -Hexylheptyl).....	24
Abbildung 18: Oben: UV/Vis-Spektren des E_T -Perylen-Bichromophors 54 (protoniert in $CHCl_3$) und seines Referenzfarbstoffs 62 in verschiedenen Lösungsmitteln. Unten: UV/Vis-Spektrum des E_T -Perylen-Bichromophors 58 (protonierte Form in $CHCl_3$) und die UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs 66 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	30
Abbildung 19: UV/Vis-Spektrum des E_T -Perylen-Bichromophors 59 (protoniert in $CHCl_3$) im Vergleich mit den UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs 67 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	32
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Störung der Solvatmoleküle (Momentaufnahme) nach der Theorie von <i>W. Liptay</i>	36
Abbildung 21: postulierter Katalysatorcyclus für die Pd-katalysierte Verknüpfung zweier Arylhalogenide nach <i>M. Lemaire</i> und <i>J. Hassan</i>	38
Abbildung 22: Syntheschema der E_T -Dyads 68 ($X = Cl$) und 69 ($X = Phenyl$).....	40
Abbildung 23: Syntheschema zur Darstellung des E_T -Bichromophors 72	41
Abbildung 24: Syntheschema zur Darstellung des Referenzfarbstoffs 74 als Vergleichssubstanz zum E_T -Dyad 72	42
Abbildung 25: Syntheschema der Spacereinheit 76 mit dem anschließenden Versuch einer <i>Sonogashira</i> -Reaktion mit den bromierten $E_T(30)$ - und $E_T(33)$ -Verbindungen 51 und 45	43
Abbildung 26: Kristallstruktur von 4,9-Di-(4-cyanphenyl)diamantan (77).	44

Abbildung 27: Syntheschema des $E_T(30)$ -Diamantan-Dyads 80 ausgehend von 4,9-Di-(4-iodphenyl)diamantan (21).....	45
Abbildung 28: Syntheschema zur Darstellung von 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.2]octan (86) ausgehend von Phenylaceton (22).....	46
Abbildung 29: Schematisierung der an 89 erfolgten <i>Retro-Friedel-Crafts-Alkylierung</i> (LA: Lewis-Säure).	48
Abbildung 30: Schema des Syntheseweges für die Darstellung des $E_T(30)$ -Bicyclo[2.2.2]octan-Dyads 92	49
Abbildung 31: Synthese des Referenzfarbstoffs 94	50
Abbildung 32: Rechts: Berechnete elektronische Orbitale HOMO (unten) und LUMO (oben) des $E_T(30)$ -Betains 1 (DFT-Berechnung, B3-LYP). Links: Struktur des Betains 1 mit den mittels DFT-Rechnung bestimmten molekularen Ausmaßen und der Richtung des Dipolmoments.	52
Abbildung 33: Oben: Durch DFT-Rechnung (B3-LYP) berechnete elektronische Orbitale des $E_T(30)$ -Dyads 69 ; das HOMO ist unten, das LUMO oben abgebildet. Unten: Struktur des $E_T(30)$ -Dyads 69 mit den mittels DFT-Rechnung bestimmten molekularen Ausmaßen und der <i>anti</i> -kollinearen Ausrichtung der beiden im Dyad enthaltenen Dipole.	53
Abbildung 34: oben: UV/Vis-Spektren von 69 in einigen repräsentativen Lösungsmitteln. Unten: $E_T(30)$ -Betain 1 gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln (vordere Reihe) im Vergleich mit $E_T(30)$ -Dyad 69 gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln (hintere Reihe).	54
Abbildung 35: Solvatochromie von 69 [$E_T(30)$ dyad] für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 1 [$E_T(30)$] und die lineare Korrelation; Steigung: 1.01, Achsenabschnitt: - 2.18, Korrelationszahl r : 0.99 für $n = 20$, Standardabweichung: 0.7; ionic Liqu.: 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat.....	55
Abbildung 36: Oben: Solvatochromie von 68 für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 7 und die lineare Korrelation; Steigung: 1.08, Achsenabschnitt: -6.42, Korrelationszahl r : 0.99(6) für $n = 13$, Standardabweichung: 1.48. Unten: UV/Vis-Spektren von 68 in ausgewählten Lösungsmitteln.	57
Abbildung 37: UV/Vis-Spektren von 72 in einigen repräsentativen Lösungsmitteln.	58
Abbildung 38: Solvatochromie von 72 für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 74 und die lineare Korrelation; Steigung: 0.98, Achsenabschnitt: -1.18, Korrelationszahl r : 0.99(6) für $n = 21$, Standardabweichung: 0.62.....	59
Abbildung 39: Oben: Solvatochromie von 80 für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 94 und die lineare Korrelation; Steigung: 1.03, Achsenabschnitt: -1.56, Korrelationszahl r : 0.99(8) für $n = 11$, Standardabweichung: 0.42. Unten: UV/Vis-Spektren von 80 in repräsentativen Lösungsmitteln.....	60
Abbildung 40: Oben: Berechnete elektronische Orbitale des $E_T(30)$ -BicycloDyads 92 ; das HOMO ist unten, das LUMO oben abgebildet (DFT-Rechnung B3-LYP). Unten: Struktur des $E_T(30)$ -BicycloDyads 92 mit molekularen Dimensionen (Bestimmung über DFT-Rechnung) und <i>anti</i> -kollinearen Ausrichtung der einzelnen Dipole.	62
Abbildung 41: Oben: Solvatochromie von 92 [$E_T(30)$ BicycloDyad] für reine Lösungsmittel, verglichen mit der Solvatochromie von 94 und die lineare Korrelation; Steigung: 0.99(9), Achsenabschnitt: -0.27, Korrelationszahl r : 0.99(9) für $n = 24$, Standardabweichung: 0.30. Unten: UV/Vis-Spektren von 92 in verschiedenen ausgewählten Lösungsmitteln.....	63
Abbildung 42: Struktur des von K. Dimroth und C. Reichardt entwickelten Bisbetains 24	64
Abbildung 43: Schematische Darstellung der Struktur von MOF-5 (rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff, in der Mitte der blauen Tetraeder befinden sich die Zn-Ionen).....	66
Abbildung 44: Schematische Darstellung des Ship-in-a-bottle-Modells.	67

Abbildung 45: Syntheschema zur Darstellung von 4-Phenyl-1-(3,5-dichlor-4-phenolat)-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridiniumbetain (100).....	69
Abbildung 46: Berechnung der elektronischen Orbitale des HOMO (unten) und des LUMO (oben) von $E_T(30)$ durch DFT-Rechnung (B3-LYP).	71
Abbildung 47: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der protonierten Form des $E_T(33)$ -Betains 7 und der protonierten Form von 98	72
Abbildung 48: Schematische Darstellung der Kupfer(I)-katalysierten <i>Huisgen</i> -[1,3]-dipolaren <i>Cycloaddition</i>	73
Abbildung 49: oben: Darstellung der Synthese von 1-Azido-2,5-di- <i>tert</i> -butylbenzol (101) ausgehend von 2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-nitrobenzol (99) und anschließender Clickreaktion mit 4-Phenyl-2,6-di-(4-ethinylphenyl)pyridinio-1-(3,5-dichlor-4-phenolat) (103). Unten: 103 gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln.	74
Abbildung 50: Syntheschema zur Darstellung des Azids 104 mit anschließender <i>Cycloaddition</i> an 100	76
Abbildung 51: Synthese des Trichromophors 106 ; (R = 1-Hexylheptyl).	77
Abbildung 52: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Trichromophor 106 (protonierte Form) in CHCl_3 , überlagert von den UV/Vis-Spektren des Referenzfarbstoffs 105 in verschiedenen Lösungsmitteln. .	79
Abbildung 53: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des deprotonierten Trichromophors 106 in verschiedenen Lösungsmitteln.	80
Abbildung 54: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der protonierten Form des Trichromophors 106 in verschiedenen Lösungsmitteln.	81
Abbildung 55: Fluoreszenzanregungsspektren des deprotonierten Trichromophors 106 (links) und des protonierten Trichromophors 106 (rechts) im Vergleich.	82
Abbildung 56: DFT-Rechnung (B3-LYP) von 103 mit molekularen Dimensionen.	83
Abbildung 57: Funktionalisierungskonzept zur Einschleusung eines E_T -Farbstoffs in UiO-66 während der Synthese.	84
Abbildung 58: Struktur von 30	85
Abbildung 59: Strukturausschnitt der MOF-Struktur UiO-66.	86
Abbildung 60: DFT-Rechnung (B3-LYP) des Chromophors 107 mit den berechneten molekularen Dimensionen.....	86
Abbildung 61: Schematische Darstellung der Synthese des $E_T(33)$ -Derivats 107	87
Abbildung 62: UV/Vis-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von UiO-66+ 107 ; UV/Vis-Spektrum des reinen MOFs UiO-66.	88
Abbildung 63: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum der protonierten Form von 107 in CHCl_3	89
Abbildung 64: XRD-Messung des reinen MOF UiO-66 (A) im Vergleich mit der XRD-Messung der MOF-Struktur UiO-66+ 107 (B).	90
Abbildung 65: Vergleich der IR-Spektren des reinen Chromophors 107 (grün), des reinen MOFs UiO-66 (blau) und des UiO-66+ 107	91
Abbildung 66: Thermogravimetrische Analyse von UiO-66+ 107	92
Abbildung 67: Carthamin (32), die enthaltene Kohlenhydrateinheiten sind rot gekennzeichnet.....	94
Abbildung 68: Struktur von <i>N,N'</i> -[Bis-(6'-aminolactosyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (33).	95
Abbildung 69: Struktur des Rotpigments <i>N</i> -{1-(α -Cyclodextrin-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (34).	96
Abbildung 70: Syntheseweg der Rotpigmente <i>N</i> -{1-(β/γ -Cyclodextrin-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-yl)methyl}- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (35) und (36) (R = 1-Hexylheptyl; n = 5 für das α -Derivat; n = 6 für das β -Derivat; n = 7 für das γ -Derivat).....	97

Abbildung 71: Syntheschemata der Clickreaktionen von <i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -propargylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (109) mit verschiedenen Azidderivaten (R = 1-Hexylheptyl).....	99
Abbildung 72: Syntheschema der Perylen-Cyclodextrinderivate 125 , 126 und 41 (R = 1-Hexylheptyl; n = 5 für α -Cyclodextrin, n = 6 für β -Cyclodextrin, n = 7 für γ -Cyclodextrin)..	100
Abbildung 73: Syntheseroute ausgehend von Lactose zu <i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{6'-aminolactosyl}benzoperylen-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (128); (R = 1-Hexylheptyl).	102

6.5 Kristallographische Daten

Empirical formular	C ₂₈ H ₂₆ N ₂
M_r / g mol ⁻¹	390.52
Crystal size /mm	0.04 x 0.11 x 0.15
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
$a/\text{\AA}$	6.6377(5)
$b/\text{\AA}$	7.6624(5)
$c/\text{\AA}$	10.6811(8)
$\alpha/^\circ$	87.584(4)
$\beta/^\circ$	80.802(4)
$\gamma/^\circ$	68.788(4)
$V/\text{\AA}^3$	499.86(6)
Z	1
$\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1.297
μ/mm^{-1}	0.076
Absorption correction	None
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	173
Refls. measured	3359
R_{int}	0.030
Mean $\sigma(I)/I$	0.047
Θ range	3.4 - 25.3
Observed refls.	1346
x, y (weighting scheme)	0.0648, 0.1466
Flack parameter	-
Refls. in refinement	1803
Parameters	136
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0481
$R_w F^2$	0.1391
S	1.06
Shift/error _{max}	0.00
Max. res. density /e \AA^{-3}	0.20
Min. res. density /e \AA^{-3}	-0.21

Tabelle 19: Kristallographische Daten der Verbindung 77.

6.6 Literaturverzeichnis

- (1) (Hrsg.), DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN Taschenbuch 157: Farbmittel 2. Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe. Berlin/Wien/Zürich : Beuth Verlag GmbH, **1997**.
- (2) H. Langhals, *Skript zur Vorlesung "Farbstoffe"* **2008**.
- (3) *Handbuch der experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 10*, Köln : Aulis Verlag Deubner & Co.KG, 304-309.
- (4) J. Rudolf, *Knauers Buch der modernen Chemie*, München-Zürich : Th. Knauer Nachf., Januar **1975**, 257-263.
- (5) H. Raaf, *Organische Chemie im Probierglas*, Stuttgart : Kosmos-Verlag, **1975**, 13. Auflage, 186.
- (6) *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 10, Stichwort: Dispersionsfarbe.
- (7) *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 20.
- (8) Winnacker, Küchler, *Chemische Technik, Prozesse, Produkte*, Band 7, Industrieprodukte, 5. Auflage : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 397ff.
- (9) H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535.
- (10) H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- (11) H. Langhals, *Helvetica Chimica Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- (12) H. Langhals, H. Jaksche, H. Bastani-Oskoui, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4313-4321.
- (13) *Brockhaus Naturwissenschaft und Technik*. Heidelberg : Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim und Spektrum Akademischer Verlag GmbH, **2003**.
- (14) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1963**, 661, 1-37.
- (15) K. Dimroth, C. Reichardt, A. Schweig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 669, 95-105.
- (16) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 661, 1-36.
- (17) D. Crowther, X. Liu, *J. Chem. Soc.* **1995**, 2445.
- (18) M. S. Paley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 568-574.
- (19) M. Kessler, O. Wolfbeis, *Chemistry and Physics of Lipids.* **1989**, 50 (1), 51-56.
- (20) W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195.
- (21) T. Förster, *Ann. Physik.* **1948**, 437, 55-75.
- (22) Y. Floredo, *Diplomarbeit*. München : LMU, **2009**.

- (23) K. Hadizamani, Ludwig-Maximilians-Universität München : *Dissertation*, **1996**.
- (24) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (25) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.
- (26) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257.
- (27) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- (28) J. Fortage, C. Peltier, F. Nastasi, F. Puntoriero, F. Tujèras, S. Griveau, F. Bedioui, C. Adamo, I. Ciofini, S. Campagna, P. Lainé, *J. Am. Soc. Chem.* **2010**, *132* (46), 16700-16713.
- (29) M. Kessler, O. Wolfbeis, *Synthesis* **1988**, 635-636.
- (30) C. Reichardt, E. Harbusch-Goernert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *5*, 721-743.
- (31) P. Fanta, *Organic Syntheses* **1952**, *32*, 95.
- (32) H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- (33) H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16777-16782.
- (34) M. Dong, Y. Wang, Y. Peng, *Org. Lett.* **2010**, *12* (22), 5310-5313. (Supporting Inf.).
- (35) M. El-Khouly, J. Kim, K. Kay, C. Choi, O. Ito, S. Fukuzumi, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *15* (21), 5301-5310.
- (36) J. Kelber, H. Bock, O. Thiebaut, E. Grelet, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 702-712.
- (37) P. Debye, *Z. Physik* **1912**, *13*, 97-100.
- (38) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
- (39) W. Liptay, J. Becker, D. Wehning, W. Lang, O. Burkhard, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37A*, 1396-1408.
- (40) I. Stiopkin, C. Weeraman, P. Pieniazek, F. Shalhout, J. Skinner, A. Benderskii, *Nature* **2011**, *474*, 192-195.
- (41) R.O.C. Norman, F.R.S. Clark, C.B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 121-125.
- (42) M. Lemaire, J. Hassan, C. Hathroubi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7845-7855.
- (43) H. Callot, F. Metz, *Tetrahedron* **1985**, *41*(20), 4495-4501.
- (44) K. Padmaja, L. Wei, J. Lindsey, D. Bocian, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7972-7978.
- (45) G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5622-5631.
- (46) S. Karlen, R. Ortiz, O. Chapman, M. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6554-6555. (Support. Inf.).
- (47) H. Zimmerman, R. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 3638-3645.
- (48) F. Lin, S. Cheng, F. Harris, *Polymer* **2002**, *43*, 3421-3430.

- (49) P. Bhowmik, R. Burchett, H. Han, J. Cebe, *Polymer* **2002**, *43*, 1953-1958.
- (50) A. Schweig, C. Reichardt, *Z. Naturforschg.* **1966**, *21 A*, 1373-1376.
- (51) K. Dimroth, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 93-105.
- (52) S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12-19.
- (53) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- (54) B. Dash, R. Satapathy, E. Gaillard, K. Norton, J. Maguire, N. Hosmane, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5485-5493.
- (55) C. Reichardt, S. Löbbecke, A. Mehranpour, G. Schäfer, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 686-694.
- (56) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742-754.
- (57) F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. Sharpless, V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210-216.
- (58) H. Langhals, *Skript zum Polymer-Praktikum*, LMU München.
- (59) A. Deobald, L. de Camargo, G. Tabarelli, M. Hörner, O. Rodrigues, D. Alves, A. Braga, *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 3364-3367.
- (60) L. Diaz, J. Bujons, J. Casas, A. Llebaria, A. Delgado, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*(14), 5248-5255. (Support. Infor.).
- (61) P. Serra-Crespo, E. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565-2572.
- (62) T. Gadzikwa, O. Farha, C. Malliakas, M. Kanatzidis, J. Hupp, S. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13613-13615. (Support. Infor.).
- (63) J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851 (Supporting Inf.).
- (64) G. Bartalucci, R. Bianchini, G. Catelani, F. D'Andrea, L. Guazzelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 588-595.
- (65) H. Langhals, *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, P212376w.
- (66) T. Pust, *Lipophile fluoreszierende Nanostrukturen in hydrophiler Phase*, Ludwig-Maximilians-Universität München : Dissertation, **2009**.
- (67) J. Isaad, M. Rolla, R. Bianchini, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *17*, 2748-2764.
- (68) P. Braun, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- (69) M. Gröger, E. Kretzer, A. Woyke, *Cyclodextrine*, Universität Siegen, Didaktik der Chemie : Science Forum, **2001**.
- (70) W. Tang, I. Wayan Muderawan, T. Ong, S. Ng, *Tetrahedron: Asymetry.* **2007**, *18*, 1548-1553.
- (71) W. Tang, S. Ng, *Nature Protocols* **2008**, *3* (4), 691-697.

- (72) L. Melton, K. Slessor, *Carbohydrate Research* **1971**, 18, 29-37.
- (73) J. Xu, S. Liu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 404-419.
- (74) K. Zng, S. Zheng, *Makromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 783-791.
- (75) N. Akeroyd, R. Pfukwa, B. Klumperman, *Macromolecules* **2009**, 42, 3014-3018.
- (76) H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- (77) L. Diaz, J. Bujons, J. Casas, A. Llebaria, A. Delgado, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 5248-5255.
(Supporting Information).
- (78) T. Yoshino, G. Reuter, S. Kelm, R. Schauer, *Glycoconjugate J.* **1986**, 3, 7-14.
- (79) P. Barili, G. Catelani, F. D'Andrea, F. De Rensis, P. Falcini, *Carbohydrate Research* **1997**, 298, 75-84.
- (80) A. Reitz, R. Tuman, C. Marchione, A. Jordan Jr., C. Bowden, B. Maryanoff, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2110-2116.
- (81) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62(21), 7512-7515.
- (82) H. Langhals, J. Karaolin, L. B.-A. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919-2922.
- (83) H. Langhals, *Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten*, Ludwig-Maximilians-Universität, **1995**.
- (84) H. Langhals, A. Obermeier, *Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- (85) K. Dimroth, C. Reichardt, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1969**, 727, 93-105.
- (86) Heinz G. O. Becker, Werner Berger, Günter Domschke, *Organikum; Auflage 22., vollst. überarb. und aktualis.* A. Wiley-VCH, 2004.
- (87) *Pure & Appl. Chem.* **1987**, 59 (5), 703-714.
- (88) W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* **2009**, Burlington: Elsevier, ISBN: 978-85617-567-8.
- (89) A. V. Anantaraman, S. N. Bhattacharyya, S. R. Palit, *Physica* **1962**, 28 (7), 633 - 643.
- (90) C. Tibbets, K. Johannsson, L. Philipson, *J. of Virology* **1973**, 12 (2), 218 - 225.
- (91) S. Spange, A. Reuter, D. Lubda, *Langmuir* **1999**, 2103-2111.

